

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q77284

Tetsuya KOJIMA

Appln. No.: 10/652,254

Group Art Unit: 1752

Confirmation No.: 1855

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: September 2, 2003

For: HEAT DEVELOPMENT METHOD

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

Darryl Mexic
Registration No. 23,063

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2002-258059

Date: December 30, 2003

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

Q77284
10/652,254
Darryl Mexic (202) 293-7060
Tetsuya KOJIMA
HEAT DEVELOPMENT METHOD
Filed 9/2/03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 9月 3日

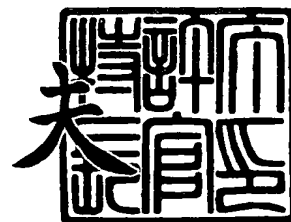
出願番号
Application Number: 特願2002-258059
[ST. 10/C]: [JP 2002-258059]

出願人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

2003年10月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P-41998

【提出日】 平成14年 9月 3日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03D 13/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 小島 徹也

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱現像方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱現像感光材料又は感光感熱記録材料を含む熱現像記録材料に対して光又は熱を与えて熱現像する熱現像方法において、熱現像装置起動直後はヒータの目標温度を通常よりも上げるようにし、その後時間と共に上げ幅を減少させてゆくことを特徴とする熱現像方法。

【請求項 2】 熱現像感光材料又は感光感熱記録材料を含む熱現像記録材料に対して光又は熱を与えて熱現像する熱現像方法において、熱現像装置起動直後は記録光量又は記録熱量を通常よりも上げるようにし、その後時間と共に上げ幅を減少させてゆくことを特徴とする熱現像方法。

【請求項 3】 熱現像感光材料又は感光感熱記録材料を含む熱現像記録材料に対して光又は熱を与えて熱現像する熱現像方法において、熱現像装置起動直後はヒータの目標温度を通常よりも上げ、かつ、記録光量又は記録熱量も通常よりも上げるようにし、その後時間と共に上げ幅を減少させてゆくことを特徴とする熱現像方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱現像感光材料又は感光感熱記録材料を含む熱現像記録材料に対してレーザ光等を露光する熱現像装置における起動直後の制御に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、医療分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッター又はレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度及び鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用及び写真技術用途の光感光性熱現像写真材料に関する技術が必要とされている。これら光感光性熱現像写真材料では

、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【0 0 0 3】

一般画像形成材料の分野でも同様の要求はあるが、医療用画像は微細な描写が要求されるため鮮鋭性、粒状性に優れる高画質が必要である上、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれる特徴がある。現在、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像の出力システムとしては満足できるものがない。

【0 0 0 4】

これに対して近年、湿式処理を行う必要がないドライシステムによる記録装置が注目されている。このような記録装置では、感光性及び感熱性記録材料（感光感熱記録材料）や熱現像感光材料のフィルムが用いられている。以下、この材料を「熱現像記録材料」又は「熱現像感光材料」と言う。また、このドライシステムによる記録装置では、露光部において熱現像記録材料にレーザ光を照射（走査）して潜像を形成し、その後、熱現像部において熱現像記録材料を加熱手段に接触させて熱現像を行い、その後、徐冷・冷却し、画像が形成された熱現像記録材料を装置外に排出している。このようなドライシステムは、湿式処理に比べて廃液処理の問題を解消することができる。

【0 0 0 5】

上記のような有機銀塩を利用した熱画像形成システムが、例えば、米国特許 3 1 5 2 9 0 4 号、同 3 4 5 7 0 7 5 号の各明細書および B. シェリー (Shely) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第 8 版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第 2 頁、1 9 9 6 年) に記載されている。特に、熱現像記録材料は、一般に、触媒活性量の光触媒（例、ハロゲン化銀）、還元剤、還元可能な銀塩（例、有機銀塩）、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。熱現像記録材

料は、画像露光後、高温（例えば80℃以上）に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。そのため、黒色の銀画像は、露光領域に形成される。米国特許2910377号、特公昭43-4924号をはじめとする多くの文献に開示され、そして熱現像記録材料による医療用画像形成システムとして富士メディカルドライイメージャーFM-DPLが発売された。

【0006】

有機銀塩を利用した熱画像形成システムの製造においては、溶剤塗布により製造する方法と、主バインダーとしてポリマー微粒子を水分散として含有する塗布液を塗布・乾燥して製造する方法がある。後者の方法は溶剤の回収等の工程が不要なため製造設備が簡単であり、かつ大量生産に有利である。

【0007】

このような熱現像装置における従来技術としては、特許文献1記載のものがある。

【0008】

【特許文献1】

特開2000-284382号公報

【0009】

これは、環境温度が変化しても、熱現像記録材料記録枚数が増えていっても、濃度を常に一定となるようにするもので、その解決手段として、熱現像記録材料を露光して潜像を形成する記録部と、該記録部の制御を行なう制御部と、前記熱現像記録材料を加熱媒体により加熱して熱現像を行なう熱現像部と、熱現像後の前記熱現像記録材料を冷却する冷却部と、を有する画像記録装置において、前記熱現像部進入前の熱現像記録材料の温度を測定する温度センサと、前記冷却部入口の温度を測定する温度センサと、当該温度センサ出力を基にして熱現像記録材料の記録光量を補正する光量補正回路と、を備え、光量補正回路の光量の補正は熱現像部進入の熱現像記録材料の温度が高いほどおよび熱現像後の冷却部入口の温度が高いほど光量を下げようとしている。

しかしながら、これは熱現像部進入の熱現像記録材料の温度と冷却部入口の温度によって光量を変えるものであって、サーミスタの設置箇所の温度について目標温度になったとしても、熱現像部の周囲のローラーなどの温度がまだ安定していないといった差分を補償するものではない。

一方、熱現像部の特性として、装置立ち上げ直後には、環境温度に関わらずフィルム記録濃度が下がり気味になるという特徴がある。これは、サーミスタの設置箇所の温度について目標温度になったとしても、熱現像部の周囲のローラーなどの温度がまだ安定していないため、濃度が低くなってしまうという現象である。したがって、熱現像装置の起動直後の濃度低下が問題となることがあったが、これの対策として装置の起動後の待ち時間を余分にとることが行われていた。

とりわけこの熱現像による画像は医療分野で広く用いられており、その場合、救急患者の画像を見ることができるようになるまでの時間が20～30分以上もかかるということは大きな欠点であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記欠点を解決するもので、熱現像装置の起動後の待ち時間を余分にとる必要のない、したがってプリントタイムを短縮化でき、救急患者の良好な画像を見るに要する時間を大幅に短縮できる熱現像方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、請求項1記載の熱現像方法の発明は、熱現像感光材料又は感光感熱記録材料を含む熱現像記録材料に対して光又は熱を与えて熱現像する熱現像方法において、熱現像装置起動直後はヒータの目標温度を通常よりも上げるようにし、その後時間と共に上げ幅を減少させてゆくことを特徴とする。

この方法によれば、濃度がより安定し、プリントタイムを短縮化できる。

請求項2記載の熱現像方法の発明は、熱現像感光材料又は感光感熱記録材料を含む熱現像記録材料に対して光又は熱を与えて熱現像する熱現像方法において、熱現像装置起動直後は記録光量又は記録熱量を通常よりも上げるようにし、その

後時間と共に上げ幅を減少させてゆくことを特徴とする。

この方法によれば、濃度がより安定し、プリントタイムを短縮化できる。

請求項3記載の熱現像方法の発明は、熱現像感光材料又は感光感熱記録材料を含む熱現像記録材料に対して光又は熱を与えて熱現像する熱現像方法において、熱現像装置起動直後はヒータの目標温度を通常よりも上げ、かつ、記録光量又は記録熱量も通常よりも上げるようにし、その後時間と共に上げ幅を減少させてゆくことを特徴とする。

この方法によれば、プリントタイムをさらに短縮化できるとともに、よりきめ細かな制御ができるようになる。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明が適用されるレーザ記録による熱現像装置の好適な実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

図1に、本発明に係るレーザ記録装置100の搭載された熱現像記録装置150の概略構成図を示す。熱現像記録装置150は、湿式の現像処理を必要としない熱現像記録材料を用い、レーザ光からなる光ビームによる走査露光によって熱現像記録材料を露光して潜像を形成した後に、熱現像を行って可視像を得、その後常温まで徐冷・冷却する装置である。

従って、この熱現像記録装置150は、基本的に、熱現像記録材料の搬送方向順に、熱現像記録材料供給部Aと、画像露光部（レーザ記録装置100に相当する）Bと、熱現像部Cと、徐冷部Dと、冷却部Eを備えており、また、各部間の要所に設けられ熱現像記録材料を搬送するための搬送手段と、各部を駆動し制御する電源／制御部Fを備えている。電源／制御部FにはCPUが設けられ、これによって各種の制御を行わせることができる。

この熱現像記録装置150では、最下段に電源／制御部F、その上段に熱現像記録材料供給部A、更にその上段に画像露光部Bと熱現像部Cと徐冷部Dと冷却部Eを配置した構成となっており、画像露光部Bと熱現像部Cとを隣接させた配置としている。

この構成によれば、露光工程と熱現像工程を短い搬送距離内で行うことができ

、熱現像記録材料の搬送パス長を最短化し、1枚の出力時間を短縮することができる。また、1枚の熱現像記録材料に対して露光工程と熱現像工程との両工程を同時に実施することが可能となる。

【0013】

熱現像記録材料としては、熱現像感光材料又は感光感熱記録材料を使用することができる。熱現像感光材料は、光ビーム（例えば、レーザビーム）によって画像を記録（露光）し、その後、熱現像して発色させる記録材料である。また、感光感熱記録材料は、光ビームによって画像を記録し、その後、熱現像して発色させるか、あるいは、レーザビームのヒートモード（熱）によって画像を記録すると同時に発色させ、その後、光照射で定着する記録材料である。なお、これら記録材料についての詳細は後述することにする。

【0014】

熱現像記録材料供給部Aは、熱現像記録材料を一枚ずつ取り出して、熱現像記録材料の搬送方向の下流に位置する画像露光部Bに供給する部分であり、三つの装填部10a、10b、10cと、各装填部にそれぞれ配置される供給ローラ対13a、13b、13cと、不図示の搬送ローラ及び搬送ガイドとを有して構成される。また、三段構成となっている各装填部10a、10b、10cの内部には、異なる熱現像記録材料（例えば、B4サイズ、及び半切サイズなど）が収容されたマガジン15a、15b、15cが挿入され、各段に装填されたサイズや向きの、いずれかを選択的に使用できるようにしている。

【0015】

なお、上記熱現像記録材料は、シート状に加工され、通常、100枚等の所定単位の積層体（束）とされ、袋体や帯等で包装されてパッケージとされている。パッケージはそれぞれマガジンに収容されて熱現像記録材料供給部Aの各段に装填される。

【0016】

画像露光部Bは、熱現像記録材料供給部Aから搬送されてきた熱現像記録材料に対して光ビームLを主走査方向に走査露光し、また、主走査方向に略直交する副走査方向（即ち、搬送方向）に搬送することで、所望の画像を熱現像記録材料

に記録して潜像を形成する。

【0017】

熱現像部Cは、走査露光後の熱現像記録材料を搬送しながら昇温処理して、熱現像を行う。そして、徐冷部Dにおいて現像処理後の熱現像記録材料を徐冷して、排出トレイ16に搬出する。

【0018】

ここで、レーザ記録装置100である画像露光部Bについて具体的に説明する。

図2にレーザ記録装置100におけるシート状の熱現像記録材料を搬送するための副走査搬送部と、走査露光部の概略構成を示す構成図を示した。

レーザ記録装置100である記録部Bは、光ビーム走査露光によって熱現像記録材料を露光する部位であり、熱現像材料の搬送面からのばたつきを防止しつつ搬送するばたつき防止機構を有した副走査搬送部（副走査手段）17と、走査露光部（レーザ照射手段）19とを備えている。走査露光部19は、別途用意された画像データに従ってレーザの出力を制御しつつ、このレーザを走査（主走査）させる。このとき熱現像記録材料を副走査搬送部17によって副走査方向に移動させる。

【0019】

副走査搬送部17は、照射するレーザ光の主走査ラインを挟んで、軸線がこの走査ラインに対して略平行に配置された2本の駆動ローラ21、22と、これら駆動ローラ21、22に対向して配置され、熱現像記録材料3を支持するガイド板23を備えている。ガイド板23は、各駆動ローラ21、22との間に挿入される熱現像記録材料3を、並設されたこれら駆動ローラ同士間の外側で該駆動ローラ周面の一部に沿って撓ませるスロープ部25、26と、駆動ローラ同士間で熱現像記録材料の撓みによる弾性反発力を当接して受け止める略水平な面からなる押し当て部29が設けられている。

【0020】

スロープ部25は、押し当て部29との境界部分で屈曲して接続された傾斜面であり、このスロープ部25と押し当て部29との交差角度 ϕ は、 $0^{\circ} \sim 45^{\circ}$

の範囲に設定されている。そして、搬送下流側のスロープ部 26 についても同様に形成され、押し当て部 29 に対して上記交差角度 ϕ の傾斜面が設けられている。なお、 0° より大きな交差角度 ϕ で屈曲させた傾斜面は少なくとも搬送方向上流側に設けてあればよい。

【0021】

駆動ローラ 21 は、図示しないモータ等の駆動手段の駆動力を、歯車やベルト等の伝達手段を介して受け、図 2 の時計回り方向へ回転するようになっている。なお、この駆動ローラ 21 と同一構成の駆動ローラ 22 を、スロープ部 26 と押し当て部 29 との境界位置に、熱現像記録材料 3 の排出用として設けている。

【0022】

ここで、駆動ローラ 21 を例に取り説明すると、駆動ローラ 21 は押し当て部 29 とスロープ部 25 との境界部分である屈曲部 31 に対向配置されている。この駆動ローラ 21 のガイド板 23 に対する配置位置は、図 3 に模式的に一部拡大して示す側面図に見られるように、ガイド板 23 の屈曲部（角度変更点）31 を通り、ガイド板の内角（ $180^\circ - \phi$ ）を 2 等分する直線 M と、駆動ローラ 21 の外周が接する範囲であることが好ましい。なお、駆動ローラ 21 の直径とガイド板 23 の長さの関係については別段制約はない。

【0023】

また、駆動ローラ 21 は、その周面がガイド板 23 との間で所定の隙間 G が形成されるように配置されている。この隙間 G は、熱現像記録材料 3 の肉厚寸法 t に対して同一乃至 10 倍の厚さ（ $t \leq G \leq 10t$ ）とすることが好ましい。

【0024】

上記副走査搬送部 17 の構成において、スロープ部 25 の先端から熱現像記録材料 3 が進入すると、ガイド板 23 と駆動ローラ 21 との間に熱現像記録材料 3 の先端が入り込む。このとき、ガイド板 23 の押し当て部 29 とスロープ部 25 とが所定の角度 ϕ で屈曲されているため、熱現像記録材料 3 がスロープ部 25 から押し当て部 29 に移るときに撓み、この撓みにより熱現像記録材料自身に弾性反発力が発生する。この弾性反発力により、熱現像記録材料 3 と駆動ローラ 21 との間に所定の摩擦力が生じ、駆動ローラ 21 から熱現像記録材料 3 へ確実に搬

送駆動力が伝達され、熱現像記録材料 3 が搬送される。

【0025】

なお、熱現像記録材料 3 がガイド板 23 と駆動ローラ 21 との間に入り込む際、時計回りに駆動される駆動ローラ 21 とガイド板 23 との隙間 G が、熱現像記録材料 3 の肉厚寸法 $t \sim 10t$ に設定されているために、外乱による駆動ローラ 21 の振動等が熱現像記録材料 3 の搬送に影響を及ぼすことがなくなる。即ち、上記外乱が生じた場合は、熱現像記録材料 3 の弾性力（肉厚方向の変位）により吸収されるため、搬送に影響が及ぶことはない。

【0026】

そして、スロープ部 26 及び駆動ローラ 22 により、ガイド板 23 からの熱現像記録材料 3 の排出時においても、熱現像記録材料 3 の屈曲による弾性反発力により駆動ローラ 22 との間で所定の摩擦力が生じ、確実に搬送されるようになる。

また、押し当て部 29 においては、熱現像記録材料 3 の弾性反発力によって熱現像記録材料 3 が押し当て部 29 に押し付けられて、熱現像記録材料 3 の搬送面からのばたつき、即ち、上下方向のばたつきが抑制される。この駆動ローラ同士間の熱現像記録材料 3 に向けてレーザ光を照射することで、露光位置ずれのない良好な記録が行えることになる。

【0027】

一方、走査露光部 19 は、図 2 に示すように、画像信号に応じて変調したレーザ光 L を主走査方向に偏向して、所定の記録位置 X に入射するものであって、熱現像記録材料の分光感度特性に応じた狭帯波長域のレーザ光（波長 $350\text{ nm} \sim 900\text{ nm}$ ）を出射するレーザ光源 35 と、レーザ光源 35 を駆動する記録制御装置 37 と、シリンドリカルレンズ 39 と、光偏光器であるポリゴンミラー 41 と、 $f\theta$ レンズ 43 と、立ち下げ用のシリンドリカルミラー 45 とを備えている。

なお、走査露光部 19 には、これ以外にもレーザ光源 35 から出射された光ビームを成形するコリメータレンズやビームエキスパンダ、面倒れ補正光学系、光路調整用ミラー等、公知の光ビーム走査露光装置に配置される各種光学系部材が

必要に応じて配置される。なお、レーザ光の熱現像記録材料 3 上における記録ビーム径は、 $\phi 50 \sim \phi 200 \mu m$ に設定している。特に副走査方向の記録ビーム径は、干渉領域を縮小するため小さい方が好ましい。

【0028】

ここで、露光方式としてはパルス幅変調によって画像記録を行う。記録制御装置 37 は、記録画像に応じてレーザ光源 35 をパルス幅変調して駆動し、記録画像に応じてパルス幅変調された光ビームを出射させる。レーザ光源 35 から出射されたレーザ光 L は、ポリゴンミラー 41 によって主走査方向に偏向され、f θ レンズ 43 によって記録位置 X で結像するように調光され、シリンドリカルミラー 45 によって光路を選択されて記録位置 X に、所定の入射角度 θ_i で入射される。即ち、熱現像記録材料 3 の法線方向と副走査方向（搬送方向）に平行な面内で、熱現像記録材料 3 の法線から副走査方向へ $4^\circ \sim 15^\circ$ の傾斜を有する入射角度 θ_i で、熱現像記録材料 3 に向けてレーザ光 L を照射する。

【0029】

次に、熱現像部 C について説明する。

熱現像部 C は、熱処理を適用されるタイプの被熱処理熱現像記録材料を加熱するものであり、構成としては、図 1 に示すように、熱現像記録材料 3 を処理するのに必要な温度となる加熱体としての熱現像記録材料の移送方向に並ぶ複数のプレートヒータ 51 a, 51 b, 51 c を湾曲させ、かつ、これらのプレートヒータ 51 a, 51 b, 51 c を一連の円弧状配置としている。

【0030】

即ち、このプレートヒータ 51 a, 51 b, 51 c を含む熱現像部 C の構成としては、図示されるように、各プレートヒータに凹面を設け、熱現像記録材料 3 をこのプレートヒータの凹面に対して接触させつつ滑らせて、相対的に移動させる。このときの熱現像記録材料 3 の移送手段として、供給ローラ 53 と、各プレートヒータから熱現像記録材料 3 への伝熱用でもある複数の押さえローラ 55 とを配設している。押さえローラ 55 はドラム 52 の周面に当接して、ドラム 52 の回転に従動して回転駆動される。これらの押さえローラ 55 としては、金属ローラ、樹脂ローラ、ゴムローラ等が利用できる。この構成により、搬送される熱

現像記録材料 3 がプレートヒータ 51a, 51b, 51c に押し付けられつつ搬送されるので、熱現像記録材料 3 の座屈を防止することができる。そして、熱現像部 C 内における熱現像記録材料 3 の搬送路の終端には、熱現像記録材料を移送する排出ローラ 57 が配設されている。

【0031】

図 4 は熱現像記録材料の層構成を示す説明図である。

まず、熱現像記録材料 3 の構成を説明する。図 4 に示すように、熱現像記録材料は、PET（ポリエチレンテレフタレート）材等からなる厚さ $176\mu\text{m}$ のベースフィルム上に厚み $20\mu\text{m}$ の乳剤層 Em、及び重罪層 Em の表面に厚み $4\mu\text{m}$ の保護層 PC をコートしたもので、また、ベースフィルムの背面にはバックコート層 BC 及びハレーション防止層 AH を合計厚さを $3\mu\text{m}$ としてコーティングしたものである。熱現像記録材料 3 の合計厚さは、 $150\sim 250\mu\text{m}$ の範囲に設定される。

【0032】

屈折率は、保護層 PC が 1.52、乳剤層 Em が 1.54、ベースフィルム（PET）が 1.66、バックコート層 BC 及びハレーション防止層 AH が 1.52 であり、平均すると、1.5～1.7 程度となる。なお、未記録の熱現像記録材料 3 の露光するレーザ光の波長に対する光透過率は 50% 以下で、好ましくは 30% 以下のものが使用される。

【0033】

この熱現像記録材料 3 の保護層 PC 側からレーザ光を入射したとき、レーザ光は界面で光路を屈折させながら進み、最下層のバックコート層 BC 及びハレーション防止層 AH 下側の空気との界面で反射され、反射光が再び保護層 PC に戻される。このとき、熱現像記録材料表面におけるレーザ光入射位置 P1 と反射光出射位置 P2 との間の距離 Lm が、レーザ光のビーム径より大きければ干渉の問題は回避される。

【0034】

図 5 はこれらのプレートヒータ 51a, 51b, 51c の 1 つ、例えば 51b の拡大斜視図で、ヒータラックのカバーを取り外した状態で描いている。プレー

トヒータ 51b はアルミ製ガイド板 51G とシリコンラバーヒータ 51H とサーミスタ 51T (図 6) とヒータ端子 (プロテクタ) 51P と押さえローラ 55 とを備えている。

アルミ製ガイド板 51G は、熱現像記録材料の進行方向に対して凹面に形成されており、このアルミ製ガイド板 51G の幅方向に亘って押さえローラ 55 が 7 本、進行方向に対して等間隔に敷設されており、凹面上に移送されてきた熱現像記録材料を凹面に押し付けながら搬送する働きをしている。

【0035】

シリコンラバーヒータ 51H はアルミ製ガイド板 51G の裏側 (反凹面側) に 3 枚幅方向に敷設されている。図 6 はアルミ製ガイド板 51G の裏側を示す斜視図である。図 6 において、3 枚のシリコンラバーヒータ 51H1 ~ 51H3 がアルミ製ガイド板 51G の裏側に幅方向に敷設され、それぞれのシリコンラバーヒータ 51H1 ~ 51H3 の縁に 3 個のサーミスタ (温度センサ) 51T1 ~ 51T3 が取り付けられている。すなわち、プレートヒータ 51a, 51b, 51c の 1 つについて、それぞれ 3 枚、合計 9 枚のシリコンラバーヒータ 51H が用いられ、それぞれのシリコンラバーヒータ 51H に 1 個ずつサーミスタ 51T が設けられている。そして、各シリコンラバーヒータ 51H はそれぞれに対応したサーミスタ 51T によって 9 個独立して制御されている。

そしてサーミスタ 51T は、熱現像記録材料が通過するアルミ製ガイド板 51G の上に配置するわけにはいかず、実際にはこのようにアルミ製ガイド板 51G の裏側のしかも縁に配置されている。したがって、装置の起動直後から温度が定常状態になるまではサーミスタの測定値と熱現像記録材料通過部のアルミ製ガイド板の温度とに差が生じることとなる。

なお、上記の湾曲プレートヒータは一実施例であり、他の平坦なプレートヒータや加熱ドラムを用いてエンドレスベルトと剥離爪とを備える構成のものであってもよい。

【0036】

そして、熱現像部 C から搬出された熱現像記録材料 3 は、徐冷部 D によってシワが発生しないように、かつ湾曲ぐせが付かないように注意しながら徐冷される

。

徐冷部D内では、複数の徐冷ローラ対59が熱現像記録材料3の搬送経路に所望の一定曲率Rを与えるように配置されている。これは、熱現像記録材料3がその材料のガラス転移点以下に冷却されるまで一定の曲率Rにより搬送されるということであり、このように意図的に熱現像記録材料に曲率を付けることで、ガラス転移点以下に冷却される前に余計なカールがつかなくなり、ガラス転移点以下となれば、新たなカールが付くこともなく、カール量がばらつかない。

また、徐冷ローラ自体及び徐冷部Dの内部雰囲気を温度調節している。このような温度調節は、熱処理装置の立ち上げ直後と十分にランニングを行った後との状態をなるべく同様なものにし、濃度変動を小さくすることができる。

【0037】

徐冷部Dでガラス転移点以下にまで冷却された熱現像記録材料3は、徐冷部Dの出口近辺に設けられた搬出ローラ対59により冷却部Eに搬出される。

冷却部Eには、冷却プレート61があり、ここでさらに冷却されて熱現像記録材料3を手にしても火傷をしない温度にまで下げられる。その後、排出ローラ対63によって排出トレイ16に排出される。

【0038】

図7は、この装置に用いられる熱現像記録材料の温度対濃度特性を示している。図7において、横軸は温度、縦軸は濃度である。このとき用いられる熱現像記録材料の温度対濃度特性は線図L1のような傾向を有している。すなわち、ある温度 T_a のとき濃度 D_a とすると、温度がそれより増加すれば濃度も濃くなり、温度が下がると濃度も急速に薄くなる特性を有する。このような傾向を示す熱現像記録材料の組成については、後で詳述する。このように、プレートヒータの温度が少し低くても、濃度は著しく低下することとなる。したがって所定の濃度を得るためには、プレートヒータの温度を正確に制御することが必要となる。

ところが前述のように温度センサは熱現像記録材料が通過するプレートヒータ上に配置するわけにはいかず、実際にはプレートヒータの裏側に配置されているので、装置の起動直後から温度が定常状態になるまでは温度センサの測定値と熱現像記録材料通過部のプレートヒータ温度とに差が生じ、したがって温度センサ

の測定温度が目標値に達していても、記録すると濃度が足りないことが頻繁に生じた。この対策として、従来は、装置の起動後のタイムラグ分を勘案して待ち時間を余分にとることで対処していた。

【0039】

図8は従来方法と本発明方法の第1の実施の形態に係るプレートヒータ温度対時間特性を示す線図である。

図において、横軸は時間、縦軸はプレートヒータ温度（温度センサの検出温度）である。L1は従来方法のプレートヒータ温度対時間の特性線図、L2は本発明方法のそれである。

従来方法によると、熱現像装置起動後のプレートヒータ温度はL1で示すように緩やかに立ち上がり、プレートヒータ温度がT1の記録可能温度に到達した（厳密には、上記温度センサの検出温度と現実温度のタイムラグ分を考慮してそれより若干遅らして）t2の時点でようやく使用可能となっていた。

【0040】

これに対して、本発明の第1の実施の形態によれば、熱現像装置起動後のプレートヒータ温度はL2で示すようにその目標温度T2を通常温度T1よりも5～20℃程度上げることで速く記録可能温度T1を超えるようにし、上記タイムラグ分を考慮してt1の時点ですでに使用可能とするものである。

したがって、本発明によれば使用可能時間はt1であり、従来方法によれば使用可能時間はt2であり、その差t2-t1が本発明により短縮された時間となる。通常、この値は1～20分に相当する。医療分野で用いられる熱現像画像においてこの時間短縮は救急患者およびその担当医にとってかけがえのないものである。

【0041】

図9は従来方法と本発明の第2の実施の形態に係る光量対時間特性を示す線図である。

図において、横軸は時間、縦軸は光量である。Qbは従来方法による光量対時間の特性線図、Qaは本発明の第2の実施の形態による光量対時間の特性線図、Q1は第1の光量、Q2は第2の光量で、 $Q1 < Q2$ である。また、L1はプレ

ートヒータ温度対時間の一般的な特性線図である。

従来方法による光量の与え方は Q_b に示すように、図 8 で説明したプレートヒータ温度対時間特性線図 L_1 が記録可能温度に到達した時点の t_2 で使用可能となり、この時点から通常的光量 Q_1 (一定) で記録を開始する。

【0042】

これに対して、第 2 の実施の形態による光量の与え方は Q_a に示すように、プレートヒータ温度が記録可能温度に到達する以前の時点 t_1 記録を開始するものである。ただしそのとき与える光量は通常の Q_1 ではなくて、式 (1) で表されるような Q_1 より高い Q_2 としている。

$$Q_2 = (1.3 \sim 1.6) \times Q_1 \quad \dots (1)$$

そしてプレートヒータ温度が上昇するに伴って光量の上げ幅を減少させてゆき、最終的に時点 t_2 通常的光量 Q_1 (一定) に戻るようにするものである。

したがって、第 2 の実施の形態によれば、使用可能時間は t_1 となり、一方従来方法によれば使用可能時間は t_2 であり、その差 $t_2 - t_1$ が第 2 の実施の形態により短縮された時間となる。通常、この値は 1 ~ 20 分に相当する。

【0043】

図 10 はプレートヒータ温度対時間の一般的な特性線図が図 8 および図 9 に図示の L_1 の傾向を示すときに、熱現像装置起動直後からの記録枚数の増加に対する本発明方法により得られる記録濃度と従来方法による記録濃度の関係を図示したものである。これによると、従来方法によれば、1 枚目から 4 枚目に増えて行くにしたがって濃度も増えていくが、しかし所定濃度以下であり、5 枚目ですうやく所定濃度に達する。

これに対して本発明の第 1 および第 2 の実施の形態によると、1 枚目からいきなり所定濃度に達し、以後この濃度が続いていることが解る。

したがって、本発明によれば、第 1 枚目の熱現像記録材料から無駄なく記録されることができる。

【0044】

なお、熱現像記録材料としては、富士写真フイルム (株) 製、D I - A L E m. No. 51151 (有効期限 2003 年 12 月) を用いて実験を行ったとこ

ろ、上記同様の性状・効果が得られることが確認できた。

【 0 0 4 5 】

そして、本発明の第 3 の実施の形態としては、第 1 と第 2 の各実施の形態を併合して成るものである。すなわち、熱現像感光材料又は感光感熱記録材料を含む熱現像記録材料に対して光又は熱を与えて熱現像する熱現像方法において、熱現像装置起動直後はプレートヒータの目標温度を通常よりも上げ、かつ、記録光量又は記録熱量も通常よりも上げるようにし、その後時間と共に上げ幅を減少させてゆくようにするものである。

このような方法を採用することにより、第 1 の実施の形態の効果と第 2 の実施の形態の効果とが相乗効果となって現れ、プリントタイムをさらに短縮化できるとともに、よりきめ細かな制御ができるようになる。

【 0 0 4 6 】

次に、本発明で用いられる熱現像記録材料について説明する。

(有機銀塩の説明)

本実施形態に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された感光性ハロゲン化銀及び還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀イオン供給体として機能し、銀画像を形成せしめる銀塩である。有機銀塩は還元剤により還元されうる銀イオンを供給できる任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平10-62899号の段落番号 0 0 4 8 ～ 0 0 4 9、欧州特許公開第0803764A1号の第 1 8 ページ第 2 4 行～第 1 9 ページ第 3 7 行、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号等に記載されている。有機酸の銀塩、特に(炭素数が10～30、好ましくは15～28の)長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。脂肪酸銀塩の好ましい例としては、リグノセリン酸、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、エルカ酸およびこれらの混合物などを含む。本実施形態においては、これら脂肪酸銀の中でも、ベヘン酸銀含有率が好ましくは50モル%以上、より好ましくは85モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上の脂肪酸銀を用いることが好ましい。

【0047】

本実施形態に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はなく、針状、棒状、平板状、りん片状いずれでもよい。

本実施形態においてはりん片状の有機銀塩が好ましい。また、長軸と単軸の長さの比が5以下の短針状、直方体、立方体またはジャガイモ状の不定形粒子も好ましく用いられる。これらの有機銀粒子は長軸と単軸の長さの比が5以上の長針状粒子に比べて熱現像時のカブリが少ないという特徴を有している。特に、長軸と単軸の比が3以下の粒子は塗布膜の機械的安定性が向上し好ましい。本明細書において、りん片状の有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方から a 、 b 、 c とした (c は b と同じであってもよい。) とき、短い方の数値 a 、 b で計算し、次のようにして x を求める。

$$x = b / a$$

【0048】

このようにして200個程度の粒子について x を求め、その平均値 x (平均) としたとき、 x (平均) ≥ 1.5 の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは $3.0 \geq x$ (平均) ≥ 1.5 、より好ましくは $2.0 \geq x$ (平均) ≥ 1.5 である。因みに針状とは $1 \leq x$ (平均) < 1.5 である。

【0049】

りん片状粒子において、 a は b と c を辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。 a の平均は $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.23 \mu\text{m}$ が好ましく $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.20 \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。 c/b の平均は好ましくは1以上6以下、より好ましくは1.05以上4以下、さらに好ましくは1.1以上3以下、特に好ましくは1.1以上2以下である。

【0050】

有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求め

ることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

【 0 0 5 1 】

本実施形態に用いられる有機酸銀の製造及びその分散法は、公知の方法等を適用することができる。例えば上記の特開平10-62899号、欧州特許公開第0803763A1、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号、特願平11-348228～30号、同11-203413号、特願2000-90093号、同2000-195621号、同2000-191226号、同2000-213813号、同2000-214155号、同2000-191226号等を参考にすることができる。

【 0 0 5 2 】

なお、有機銀塩の分散時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことがより好ましい。本実施形態では、分散される水分散液中での感光性銀塩量は、その液中の有機酸銀塩 1 mol に対し 1 mol% 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.1 mol% 以下であり、さらに好ましいのは積極的な感光性銀塩の添加を行わないものである。

【 0 0 5 3 】

本実施形態において有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を製造することが可能であるが、有機銀塩と感光性銀塩の混合比率は目的に応じて選べるが、有機銀塩に対する感光性銀塩の割合は1～30モル%の範囲が好ましく、更に2～20モル%、特に3～15モル%の範囲が好ましい。混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

【 0 0 5 4 】

本実施形態の有機銀塩は所望の量で使用できるが、ハロゲン化銀も含めた全塗

布銀量として0.1～5.0g/m²が好ましく、より好ましくは0.3～3.0g/m²、さらに好ましくは0.5～2.0g/m²である。特に、画像保存性を向上させるためには、全塗布銀量が1.8g/m²以下、より好ましくは1.6g/m²であることが好ましい。本実施形態の好ましい還元剤を使用すれば、このような低銀量においても十分な画像濃度を得ることが可能である。

【0055】

(還元剤の説明)

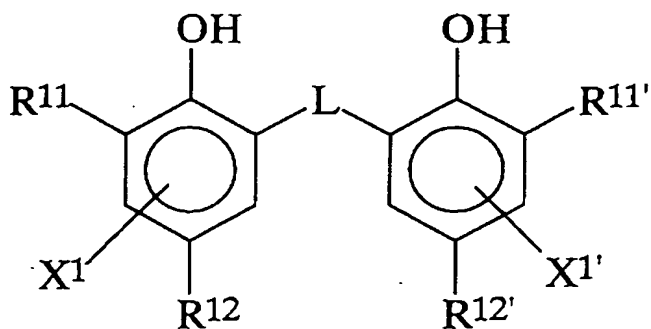
本実施形態の熱現像感光材料には有機銀塩のための還元剤である熱現像剤を含むことが好ましい。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質(好ましくは有機物質)であってよい。このような還元剤の例は、特開平11-65021号の段落番号0043～0045や、欧州特許公開第0803764A1号の第7ページ第34行～第18ページ第12行に記載されている。

本実施形態において、還元剤としてはフェノール性水酸基のオルト位に置換基を有するいわゆるヒンダードフェノール系還元剤あるいはビスフェノール系還元剤が好ましく、下記一般式(R)で表される化合物がより好ましい。

一般式(R)

【0056】

【化1】



【0057】

(一般式(R)において、R11およびR11'は各々独立に炭素数1～20のアルキル基を表す。R12およびR12'は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可

能な置換基を表す。Lは-S-基または-CHR₁₃-基を表す。R₁₃は水素原子または炭素数1～20のアルキル基を表す。X₁およびX₁'は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。)

【0058】

一般式(R)について詳細に説明する。

R₁₁およびR₁₁'は各々独立に置換または無置換の炭素数1～20のアルキル基であり、アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ウレイド基、ウレタン基、ハロゲン原子等があげられる。

【0059】

R₁₂およびR₁₂'は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基であり、X₁およびX₁'も各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。それぞれベンゼン環に置換可能な基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基があげられる。

【0060】

Lは-S-基または-CHR₁₃-基を表す。R₁₃は水素原子または炭素数1～20のアルキル基を表し、アルキル基は置換基を有していてもよい。R₁₃の無置換のアルキル基の具体例はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などがあげられる。アルキル基の置換基の例はR₁₁の置換基と同様の基があげられる。

【0061】

R₁₁およびR₁₁'として好ましくは炭素数3～15の2級または3級のアルキル基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基、t-アミル基、t-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などがあげられる。R₁₁およびR₁₁'としてより好ましくは炭素数4～12の3級アルキル基で、その中でもt-

ブチル基、*t*-アミル基、1-メチルシクロヘキシル基が更に好ましく、*t*-ブチル基が最も好ましい。

【0062】

R12およびR12'として好ましくは炭素数1~20のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などがあげられる。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基である。

X1およびX1'は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基で、より好ましくは水素原子である。

【0063】

Lは好ましくは-CHR13-基である。

R13として好ましくは水素原子または炭素数1~15のアルキル基であり、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基が好ましい。R13として特に好ましいのは水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基またはイソプロピル基である。

【0064】

R13が水素原子である場合、R12およびR12'は好ましくは炭素数2~5のアルキル基であり、エチル基、プロピル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。

R13が炭素数1~8の1級または2級のアルキル基である場合、R12およびR12'はメチル基が好ましい。R13の炭素数1~8の1級または2級のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基が更に好ましい。

R11、R11'、R12およびR12'がいずれもメチル基である場合には、R13は2級のアルキル基であることが好ましい。この場合R13の2級アルキル基としてはイソプロピル基、イソブチル基、1-エチルペンチル基が好ましく、イソプロピル基がより好ましい。

上記還元剤はR11、R11'、R12、R12'およびR13の組み合わせにより、熱

現像性、現像銀色調などが異なる。2 種以上の還元剤を組み合わせることによってこれらを調整することができるため、目的によっては2 種以上を組み合わせ使用することが好ましい。

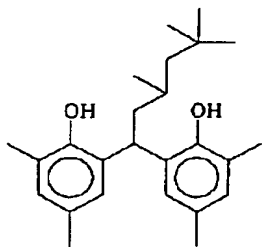
【 0 0 6 5 】

以下に本実施形態の一般式 (R) で表される化合物をはじめとする本実施形態の還元剤の具体例を示すが、本実施形態はこれらに限定されるものではない。

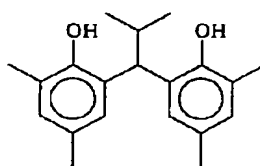
【 0 0 6 6 】

【化 2】

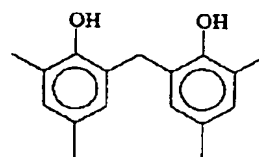
(R-1)



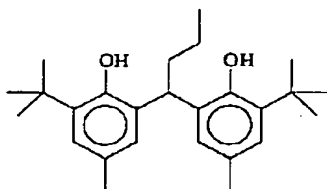
(R-2)



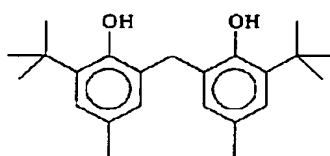
(R-3)



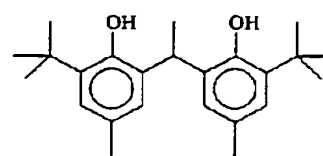
(R-4)



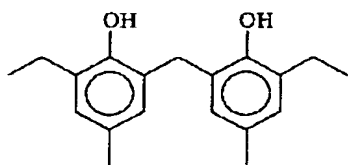
(R-5)



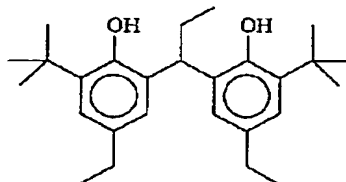
(R-6)



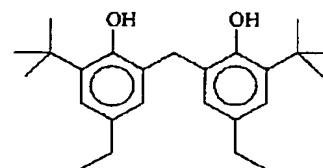
(R-7)



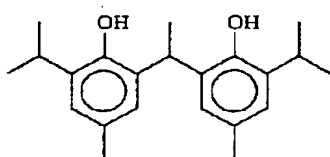
(R-8)



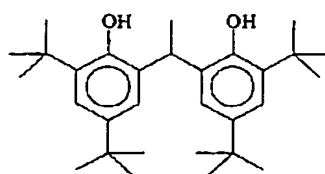
(R-9)



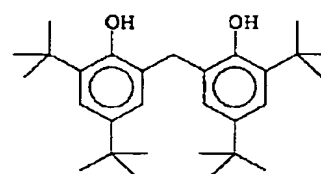
(R-10)



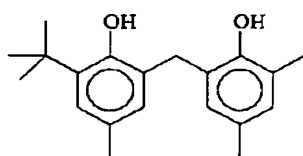
(R-11)



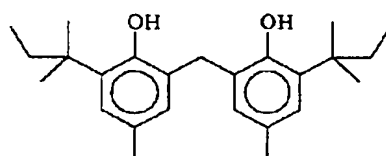
(R-12)



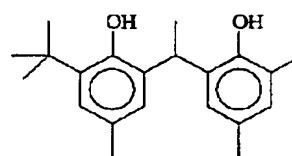
(R-13)



(R-14)



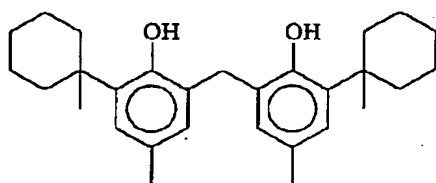
(R-15)



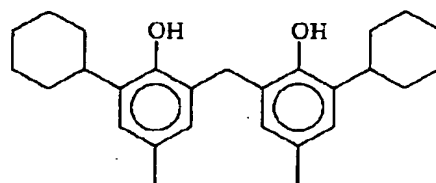
【0067】

【化 3】

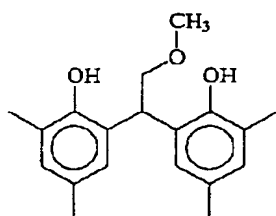
(R-16)



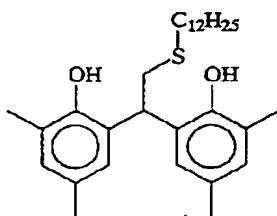
(R-17)



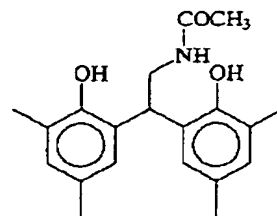
(R-18)



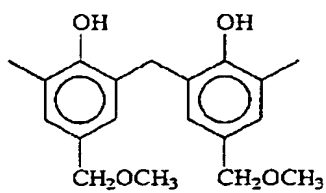
(R-19)



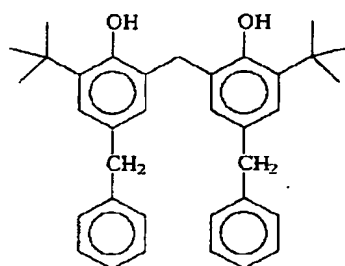
(R-20)



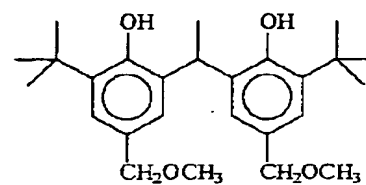
(R-21)



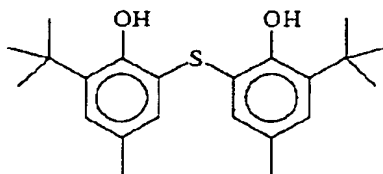
(R-22)



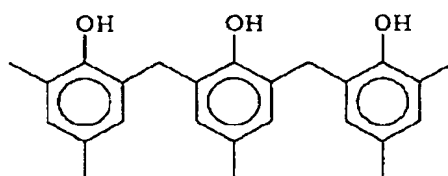
(R-23)



(R-24)



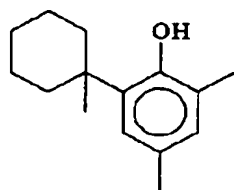
(R-25)



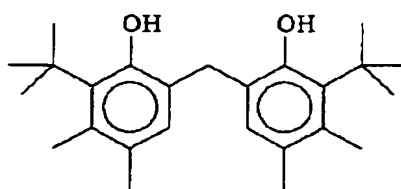
【0068】

【化 4】

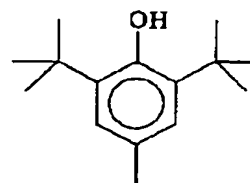
(R-26)



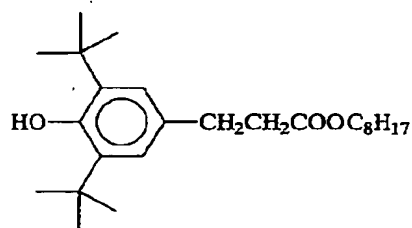
(R-27)



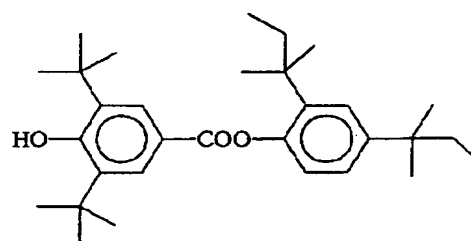
(R-28)



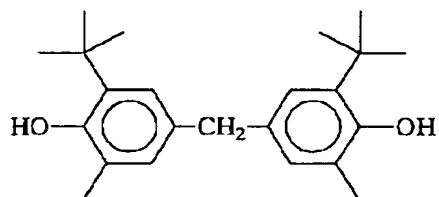
(R-29)



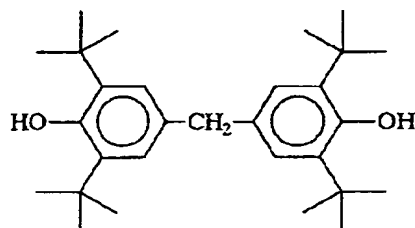
(R-30)



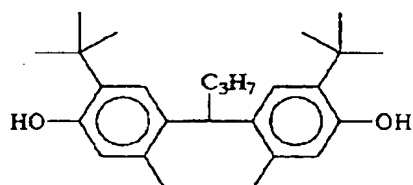
(R-31)



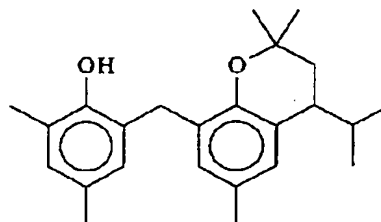
(R-32)



(R-33)



(R-34)



【0069】

本実施形態において還元剤の添加量は0.1~3.0 g/m²であることが好ましく、より好ましくは0.2~1.5 g/m²で、さらに好ましくは0.3~1.0 g/m²である。画像形成層を有する面の銀1モルに対しては5~50%モル含まれることが好ましく、

より好ましくは8~30モル%であり、10~20モル%で含まれることがさらに好ましい。還元剤は画像形成層に含有させることが好ましい。

【0070】

還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。

よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフオスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。

【0071】

また、固体微粒子分散法としては、還元剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作成する方法が挙げられる。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。上記ミル類では分散媒体としてジルコニア等のビーズが使われるのが普通であり、これらのビーズから溶出するZr等が分散物中に混入することがある。分散条件にもよるが通常は1ppm~1000ppmの範囲である。感材中のZrの含有量が銀1g当たり0.5mg以下であれば実用上差し支えない。

水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることが好ましい。

本実施形態においては還元剤は固体分散物として使用することが好ましい。

【0072】

（現像促進剤の説明）

本実施形態の熱現像感光材料では、現像促進剤として特開2000-267222号明細書や特開2000-330234号明細書等に記載の一般式（A）で表されるスルホンアミドフェノール系の化合物、特開平2001-92075記載の一般式（II）で表されるヒンダードフェノール系の化合物、特開平10-62895号明細書や特開平11-15116号明細

書等に記載の一般式 (I)、特願2001-074278号明細書に記載の一般式 (1) で表されるヒドラジン系の化合物、特願2000-76240号明細書に記載されている一般式 (2) で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が好ましく用いられる。これらの現像促進剤は還元剤に対して0.1～20モル%の範囲で使用され、好ましくは0.5～10モル%の範囲で、より好ましくは1～5モル%の範囲である。感材への導入方法は還元剤同様の方法があげられるが、特に固体分散物または乳化分散物として添加することが好ましい。乳化分散物として添加する場合、常温で固体である高沸点溶剤と低沸点の補助溶剤を使用して分散した乳化分散物として添加するか、もしくは高沸点溶剤を使用しない所謂オイルレス乳化分散物として添加することが好ましい。

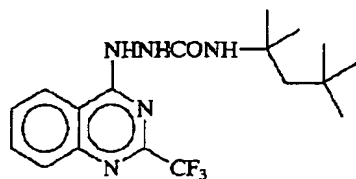
上記現像促進剤の中でも、特願2001-074278号明細書に記載の一般式 (1) で表されるヒドラジン系の化合物および特願2000-76240号明細書に記載されている一般式 (2) で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が特に好ましい。

以下、現像促進剤の好ましい具体例を挙げる。本実施形態はこれらに限定されるものではない。

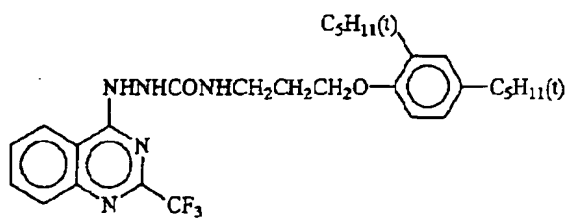
【0073】

【化5】

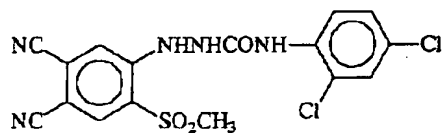
(A-1)



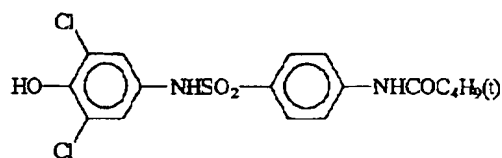
(A-2)



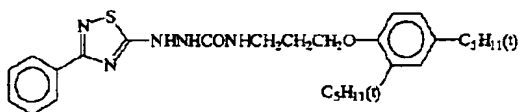
(A-3)



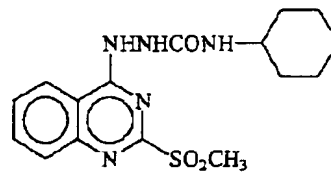
(A-4)



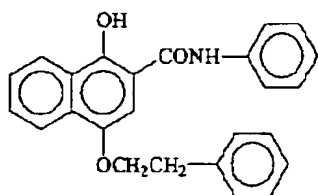
(A-5)



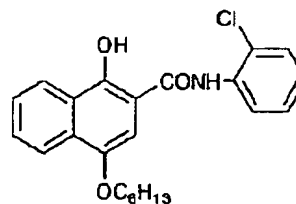
(A-6)



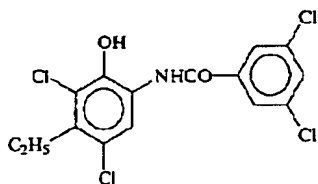
(A-7)



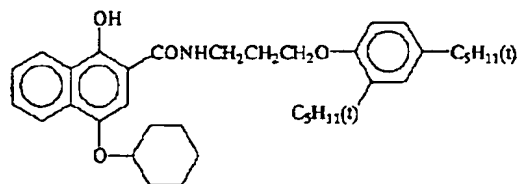
(A-8)



(A-9)



(A-10)



【0074】

(水素結合性化合物の説明)

還元剤が芳香族性の水酸基 (—OH) を有する場合、特に前述のビスフェノー

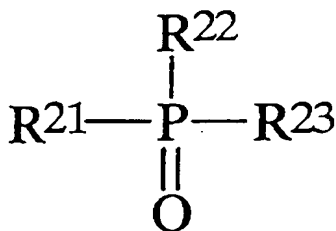
ル類の場合には、これらの基と水素結合を形成することが可能な基を有する非還元性の化合物を併用することが好ましい。水酸基またはアミノ基と水素結合を形成する基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ Ra は H 以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレタン基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ Ra は H 以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレイド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ Ra は H 以外の置換基）のようにブロックされている。）を有する化合物である。

特に好ましい水素結合性の化合物は下記一般式（D）で表される化合物である。

一般式（D）

【0075】

【化6】



【0076】

一般式（D）において R^{21} ないし R^{23} は各々独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよい。 R^{21} ないし R^{23} が置換基を有する場合の置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、ス

ルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などがあげられ、置換基として好ましいのはアルキル基またはアリール基でたとえばメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基などがあげられる。

R21ないしR23のアルキル基としては具体的にはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などがあげられる。アリール基としてはフェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-*t*-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3,5-ジクロロフェニル基などが挙げられる。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。アリールオキシ基としてはフェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-*t*-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基等が挙げられる。アミノ基としてはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、*N*-メチル-*N*-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、*N*-メチル-*N*-フェニルアミノ基等が挙げられる。

【0077】

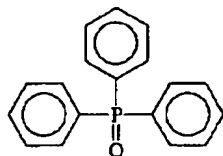
R21ないしR23としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましい。本実施形態の効果の点ではR21ないしR23のうち少なくとも一つ以上がアルキル基またはアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基またはアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手する事ができるという点ではR21ないしR23が同一の基である場合が好ましい。

以下に本実施形態における一般式(D)の化合物をはじめとする水素結合性化合物の具体例を示すが、本実施形態はこれらに限定されるものではない。

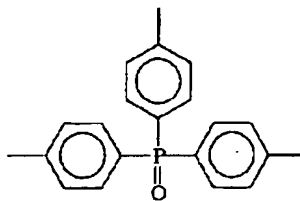
【0078】

【化 7】

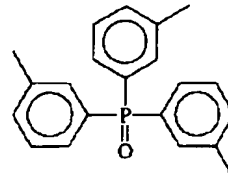
(D-1)



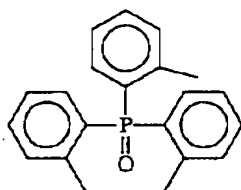
(D-2)



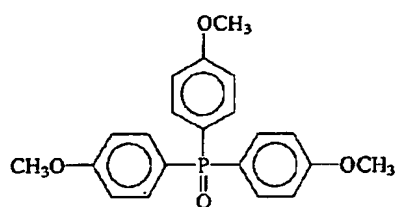
(D-3)



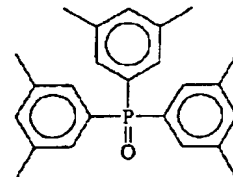
(D-4)



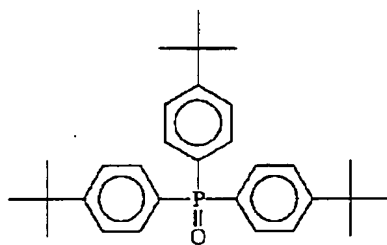
(D-5)



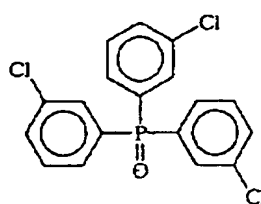
(D-6)



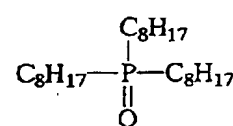
(D-7)



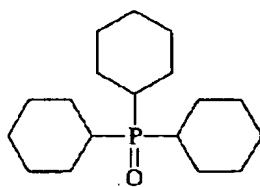
(D-8)



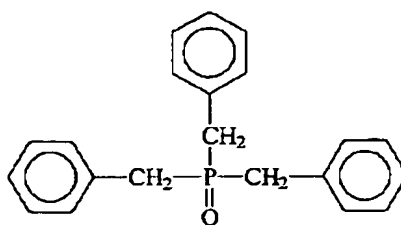
(D-9)



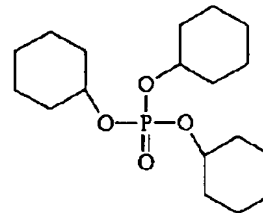
(D-10)



(D-11)



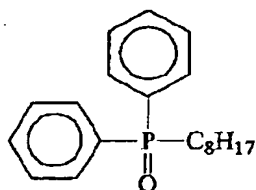
(D-12)



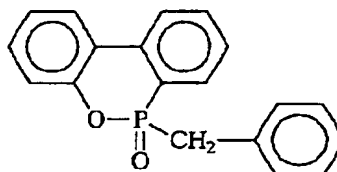
【0079】

【化 8】

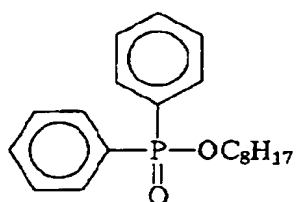
(D-13)



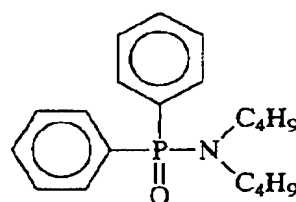
(D-14)



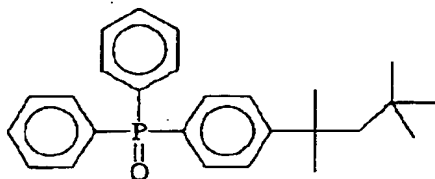
(D-15)



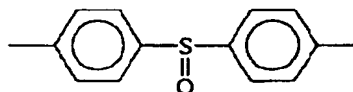
(D-16)



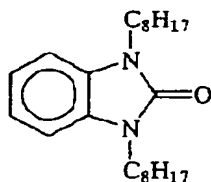
(D-17)



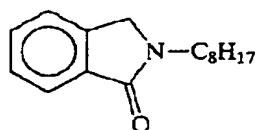
(D-18)



(D-19)



(D-20)



(D-21)



【0080】

水素結合性化合物の具体例は上述の他に欧州特許1096310号明細書、特願2000-270498号、同2001-124796号に記載のものがあげられる。

本実施形態の一般式 (D) の化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳化分散形態、固体分散微粒子分散物形態で塗布液に含有せしめ、感光材料中で使用することができるが、固体分散物として使用することが好ましい。本実施形態の化合物

は、溶液状態でフェノール性水酸基、アミノ基を有する化合物と水素結合性の錯体を形成しており、還元剤と本実施形態の一般式 (D) の化合物との組み合わせによっては錯体として結晶状態で単離することができる。このようにして単離した結晶粉体を固体分散微粒子分散物として使用することは安定した性能を得る上で特に好ましい。また、還元剤と本実施形態の一般式 (D) の化合物を粉体で混合し、適当な分散剤を使って、サンドグライNDERミル等で分散時に錯形成させる方法も好ましく用いることができる。

本実施形態の一般式 (D) の化合物は還元剤に対して、1～200モル%の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは10～150モル%の範囲で、さらに好ましくは20～100モル%の範囲である。

【0081】

(ハロゲン化銀の説明)

本実施形態に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀、ヨウ化銀を用いることができる。その中でも臭化銀およびヨウ臭化銀が好ましい。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造として好ましいものは2～5重構造であり、より好ましくは2～4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。また塩化銀、臭化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀やヨウ化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【0082】

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。また、特開平11-119374号公報の段落番号0217～0224に記載されている方法、特願平11-98708号、特開2000-347335号記載の方法も好ましい。

【0083】

感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく具体的には $0.20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.15\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.02\mu\text{m}$ 以上 $0.12\mu\text{m}$ 以下がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子の投影面積（平板粒子の場合は主平面の投影面積）と同面積の円像に換算したときの直径をいう。

【0084】

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本実施形態においては特に立方体状粒子が好ましい。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が低い[100]面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数[100]面の比率は増感色素の吸着における[111]面と[100]面との吸着依存性を利用した T.Tani; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985年) に記載の方法により求めることができる。

【0085】

本実施形態においては、六シアノ金属錯体を粒子最表面に存在させたハロゲン化銀粒子が好ましい。六シアノ金属錯体としては、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$ などが挙げられる。本実施形態においては六シアノFe錯体が好ましい。

【0086】

六シアノ金属錯体は、水溶液中でイオンの形で存在するので対陽イオンは重要ではないが、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウ

ムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラ（n-ブチル）アンモニウムイオン）を用いることが好ましい。

【0087】

六シアノ金属錯体は、水の他に水と混和しうる適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒やゼラチンと混和して添加することができる。

【0088】

六シアノ金属錯体の添加量は、銀 1 モル当たり 1×10^{-5} モル以上 1×10^{-2} モル以下が好ましく、より好ましくは 1×10^{-4} モル以上 1×10^{-3} モル以下である。

【0089】

六シアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させるには、六シアノ金属錯体を、粒子形成に使用する硝酸銀水溶液を添加終了した後、硫黄増感、セレン増感およびテルル増感のカルコゲン増感や金増感等の貴金属増感を行う化学増感工程の前までの仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、または化学増感工程前に直接添加する。ハロゲン化銀微粒子を成長させないためには、粒子形成後速やかに六シアノ金属錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好ましい。

【0090】

尚、六シアノ金属錯体の添加は、粒子形成をするために添加する硝酸銀の総量の 96 質量%を添加した後から開始してもよく、98 質量%添加した後から開始するのがより好ましく、99 質量%添加した後が特に好ましい。

【0091】

これら六シアノ金属錯体を粒子形成の完了する直前の硝酸銀水溶液を添加した後に添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着することができ、そのほとんどが粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。この六シアノ鉄（II）の銀塩は、AgI よりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能となった。

【0092】

本実施形態の感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表（第 1 ～18族までを示す）の第 8 族～第10族の金属または金属錯体を含有することができる。周期律表の第 8 族～第10族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、ルテニウム、イリジウムである。これら金属錯体は 1 種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を 2 種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀 1 モルに対し 1×10^{-9} モルから 1×10^{-3} モルの範囲が好ましい。これらの重金属や金属錯体及びそれらの添加法については特開平7-225449号、特開平11-65021号段落番号0018～0024、特開平11-119374号段落番号0227～0240に記載されている。

【 0 0 9 3 】

さらに本実施形態に用いられるハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子（例えば $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ）、ハロゲン化銀乳剤の脱塩法や化学増感法については特開平11-84574号段落番号0046～0050、特開平11-65021号段落番号0025～0031、特開平11-119374号段落番号0242～0250に記載されている。

【 0 0 9 4 】

本実施形態に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されるゼラチンとしては、種々のゼラチンが使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持することが必要であり、分子量は、10,000～1,000,000のゼラチンを使用することが好ましい。また、ゼラチンの置換基をフタル化处理することも好ましい。これらのゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、粒子形成時に使用することが好ましい。

【 0 0 9 5 】

本実施形態に適用できる増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号の段落番号0103～0109、特開平10-186572号一般式(II)で表される化合物、特開平11-119374号の一般式(I)で表される色素及び段落番号0106、米国特許第5,510,236号、同第3,871,887号実施例 5 に記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号に開示されている色素、欧州特許公開第0803764A1号の第19ページ第38行～第20ページ第35行、特願2000-86865号

、特願2000-102560号、特願2000-205399号等に記載されている。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。本実施形態において増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの時期が好ましく、より好ましくは脱塩後から化学熟成が終了する前までの時期である。

本実施形態における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり 10^{-6} ～1モルが好ましく、さらに好ましくは 10^{-4} ～ 10^{-1} モルである。

【0096】

本実施形態は分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本実施形態に用いる強色増感剤としては、欧州特許公開第587,338号、米国特許第3,877,943号、同第4,873,184号、特開平5-341432号、同11-109547号、同10-111543号等に記載の化合物が挙げられる。

【0097】

本実施形態における感光性ハロゲン化銀粒子は、硫黄増感法、セレン増感法もしくはテルル増感法にて化学増感されていることが好ましい。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物、例えば、特開平7-128768号等に記載の化合物等を使用することができる。特に本実施形態においてはテルル増感が好ましく、特開平11-65021号段落番号0030に記載の文献に記載の化合物、特開平5-313284号中の一般式(II)，(III)，(IV)で示される化合物がより好ましい。

【0098】

本実施形態における感光性ハロゲン化銀粒子は、上記カルコゲン増感と組み合わせて、あるいは単独で金増感法にて化学増感されていることが好ましい。金増感剤としては、金の価数が+1価または+3価が好ましく、金増感剤としては通常用いられる金化合物が好ましい。代表的な例としては塩化金酸、臭化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムブロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモニウムオーロチオシアネート、ピリジルトリクロロ

ゴールドなどが好ましい。また、米国特許第5858637号、特願2001-79450号に記載の金増感剤も好ましく用いられる。

【0099】

本実施形態においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1)分光増感前、(2)分光増感と同時、(3)分光増感後、(4)塗布直前等があり得る。

本実施形態で用いられる硫黄、セレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-8} ～ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-3} モル程度を用いる。

金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり 10^{-7} モルから 10^{-3} モル、より好ましくは 10^{-6} モル～ 5×10^{-4} モルである。

本実施形態における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5～8、pAgとしては6～11、温度としては40～95℃程度である。

本実施形態で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開第293,917号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

【0100】

本実施形態における感光性ハロゲン化銀粒子は、還元剤を用いることが好ましい。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素が好ましく、その他に塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることが好ましい。還元増感剤の添加は、結晶成長から塗布直前の調製工程までの感光乳剤製造工程のどの過程でも良い。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することが好ましく、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入することにより還元増感することも好ましい。

【0101】

本実施形態における感光性ハロゲン化銀乳剤は、1光子で2電子を発生させる化合物としてFED増感剤 (Fragmentable electron donor)

n a t i n g s e n s i t a i z e r) を含有することが好ましい。F E D 増感剤としては、米国特許第 5 7 4 7 2 3 5 号、同 5 7 4 7 2 3 6、同 6 0 5 4 2 6 0 号、同 5 9 9 4 0 5 1 号、特願 2 0 0 1 - 8 6 1 6 1 号に記載の化合物が好ましい。F E D 増感剤の添加する工程としては結晶成長から塗布直前の調製工程までの感光乳剤製造工程のどの過程でも好ましい。添加量としては、種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-7} モルから 10^{-1} モル、より好ましくは 10^{-6} モル $\sim 5 \times 10^{-2}$ モルである。

【 0 1 0 2 】

本実施形態に用いられる感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭 57-119341 号、同 53-106125 号、同 47-3929 号、同 48-55730 号、同 46-5187 号、同 50-73627 号、同 57-150841 号などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で $0.2 \log E$ 以上の差を持たせることが好ましい。

【 0 1 0 3 】

感光性ハロゲン化銀の添加量は、感材 1 m² 当たりの塗布銀量で示して、0.03 \sim 0.6g/m² であることが好ましく、0.05 \sim 0.4g/m² であることがさらに好ましく、0.07 \sim 0.3g/m² であることが最も好ましく、有機銀塩 1 モルに対しては、感光性ハロゲン化銀は 0.01 モル以上 0.5 モル以下が好ましく、より好ましくは 0.02 モル以上 0.3 モル以下、さらに好ましくは 0.03 モル以上 0.2 モル以下である。

【 0 1 0 4 】

別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法及び混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本実施形態の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。また、混合する際に 2 種以上の有

機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましい方法である。

【0105】

本実施形態のハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本実施形態の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harnby、M. F. Edwards、A. W. Nienow著、高橋幸司訳”液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0106】

(バインダーの説明)

本実施形態の有機銀塩含有層のバインダーはいかなるポリマーを使用してもよく、好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然樹脂やポリマー及びコポリマー、合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン類、ゴム類、ポリ(ビニルアルコール)類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリ(ビニルピロリドン)類、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)類、ポリ(メチルメタクリル酸)類、ポリ(塩化ビニル)類、ポリ(メタクリル酸)類、スチレン-無水マレイン酸共重合体類、スチレン-アクリロニトリル共重合体類、スチレン-ブタジエン共重合体類、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)及びポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)類、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(酢酸ビニル)類、ポリ(オレフィン)類、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。バインダーは水又は有機溶媒またはエマルションから被覆形成してもよい。

【0107】

本実施形態では、有機銀塩を含有する層に併用できるバインダーのガラス転移

温度は10℃以上80℃以下である（以下、高T_gバインダーということあり）ことが好ましく、15℃～70℃であることがより好ましく、20℃以上65℃以下であることが更に好ましい。

【0108】

なお、本明細書においてT_gは下記の式で計算した。

$$1/T_g = \sum (X_i/T_{gi})$$

ここでは、ポリマーはi=1からnまでのn個のモノマー成分が共重合しているとする。X_iはi番目のモノマーの重量分率（ $\sum X_i=1$ ）、T_{gi}はi番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度（絶対温度）である。ただし \sum はi=1からnまでの和をとる。尚、各モノマーの単独重合体ガラス転移温度の値（T_{gi}）はPolymer Handbook(3rd Edition)(J.Brandrup, E.H.Immergut著(Wiley-Interscience、1989))の値を採用した。

【0109】

バインダーは必要に応じて2種以上を併用しても良い。また、ガラス転移温度が20℃以上のものとガラス転移温度が20℃未満のものを組み合わせて用いてもよい。T_gの異なるポリマーを2種以上ブレンドして使用する場合には、その重量平均T_gが上記の範囲にはいることが好ましい。

【0110】

本実施形態においては、有機銀塩含有層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布、乾燥して被膜を形成させることが好ましい。

本実施形態においては、有機銀塩含有層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合に、さらに有機銀塩含有層のバインダーが水系溶媒(水溶媒)に可溶または分散可能である場合に、特に25℃60%RHでの平衡含水率が2質量%以下のポリマーのラテックスからなる場合に性能が向上する。最も好ましい形態は、イオン伝導度が2.5mS/cm以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

【0111】

ここでいう前記ポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または

水に70質量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。

【0 1 1 2】

なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という言葉を使用する。

【0 1 1 3】

また「25℃60%RHにおける平衡含水率」とは、25℃60%RHの雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量W1と25℃で絶乾状態にあるポリマーの重量W0を用いて以下のように表すことができる。

$$25^{\circ}\text{C}60\%\text{RHにおける平衡含水率}=[(W1-W0)/W0]\times 100(\text{質量}\%)$$

【0 1 1 4】

含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法(高分子学会編、地人書館)を参考にすることができる。

【0 1 1 5】

本実施形態のバインダーポリマーの25℃60%RHにおける平衡含水率は2質量%以下であることが好ましいが、より好ましくは0.01質量%以上1.5質量%以下、さらに好ましくは0.02質量%以上1質量%以下が望ましい。

【0 1 1 6】

本実施形態においては水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、水不溶性疎水性ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどいずれでもよいが、ラテックス分散した粒子がより好ましい。分散粒子の平均粒径は1～50000nm、好ましくは5～1000nmの範囲で、より好ましくは10～500nmの範囲、さらに好ましくは50～200nmの範囲である。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。単分散の粒径分布を持つものを2種以上混合して使用することも塗布液の物性を

制御する上で好ましい使用法である。

【0117】

本実施形態において水系溶媒に分散可能なポリマーの好ましい態様としては、アクリル系ポリマー、ポリ（エステル）類、ゴム類（例えばSBR樹脂）、ポリ（ウレタン）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（オレフィン）類等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。これらポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよいし、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。これらポリマーの分子量は数平均分子量で5000～1000000、好ましくは10000～200000がよい。分子量が小さすぎるものは乳剤層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。また、架橋性のポリマーラテックスは特に好ましく使用される。

【0118】

（ラテックスの具体例）

好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げることができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は質量%、分子量は数平均分子量である。多官能モノマーを使用した場合は架橋構造を作るため分子量の概念が適用できないので架橋性と記載し、分子量の記載を省略した。T_gはガラス転移温度を表す。

【0119】

P-1; -MMA(70)-EA(27)-MAA(3)-のラテックス(分子量37000、T_g61℃)

P-2; -MMA(70)-2EHA(20)-St(5)-AA(5)-のラテックス(分子量40000、T_g59℃)

P-3; -St(50)-Bu(47)-MAA(3)-のラテックス(架橋性、T_g-17℃)

P-4; -St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス(架橋性、T_g17℃)

P-5; -St(71)-Bu(26)-AA(3)-のラテックス(架橋性、T_g24℃)

P-6; -St(70)-Bu(27)-IA(3)-のラテックス(架橋性)

P-7; -St(75)-Bu(24)-AA(1)-のラテックス(架橋性、T_g29℃)

- P-8;-St (60)-Bu(35)-DVB(3)-MAA(2)-のラテックス(架橋性)
P-9;-St (70)-Bu(25)-DVB(2)-AA(3)-のラテックス(架橋性)
P-10;-VC(50)-MMA(20)-EA(20)-AN(5)-AA(5)-のラテックス(分子量80000)
P-11;-VDC(85)-MMA(5)-EA(5)-MAA(5)-のラテックス(分子量67000)
P-12;-Et (90)-MAA(10)-のラテックス(分子量12000)
P-13;-St (70)-2EHA(27)-AA(3)のラテックス (分子量130000、Tg43℃)
P-14;-MMA(63)-EA(35)- AA(2)のラテックス (分子量33000、Tg47℃)
P-15;-St (70.5)-Bu(26.5)-AA(3)-のラテックス(架橋性,Tg23℃)
P-16;-St (69.5)-Bu(27.5)-AA(3)-のラテックス(架橋性,Tg20.5℃)

【 0 1 2 0 】

上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA；メチルメタクリレート，E A；エチルアクリレート、MAA；メタクリル酸，2EHA；2-エチルヘキシルアクリレート，St；スチレン，Bu；ブタジエン，AA；アクリル酸，DVB；ジビニルベンゼン，VC；塩化ビニル，AN；アクリロニトリル，VDC；塩化ビニリデン，Et；エチレン，IA；イタコン酸。

【 0 1 2 1 】

以上に記載したポリマーラテックスは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル系ポリマーの例としては、セビアンA-4635,4718, 4601(以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811,814, 821, 820, 857(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ（エステル）類の例としては、FINETEX ES650, 611, 675, 850(以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size、WMS(以上イーストマンケミカル製)など、ポリ（ウレタン）類の例としては、HYDRAN AP10, 20, 30,40(以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム類の例としては、LACSTAR 7310K, 3307B, 4700H, 7132C(以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416, 410,438C,2507(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ（塩化ビニル）類の例としては、G351,G576(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ（塩化ビニリデン）類の例としては、L502,L513(以上旭化成工業(株)製)など、ポリ（オレフィン）類の例としては、ケミパールS120, SA100(以上三井石油化学(株)製)などを挙げることができる。

【 0 1 2 2 】

これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

【0123】

(好ましいラテックス)

本実施形態に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との重量比は40:60~95:5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60~99質量%であることが好ましい。また、本実施形態のポリマーラテックスはアクリル酸またはメタクリル酸をスチレンとブタジエンの和に対して1~6質量%含有することが好ましく、より好ましくは2~5質量%含有する。本実施形態のポリマーラテックスはアクリル酸を含有することが好ましい。

【0124】

本実施形態に用いることが好ましいスチレン-ブタジエン酸共重合体のラテックスとしては、前記のP-3~P-8, 15、市販品であるLACSTAR-3307B、7132C、Nipol Lx416等が挙げられる。

【0125】

本実施形態の感光材料の有機銀塩含有層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は有機銀塩含有層の全バインダーの30質量%以下、より好ましくは20質量%以下が好ましい。

【0126】

本実施形態の有機銀塩含有層（即ち、画像形成層）は、ポリマーラテックスを用いて形成されたものが好ましい。有機銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー/有機銀塩の重量比が1/10~10/1、より好ましくは1/3~5/1の範囲、さらに好ましくは1/1~3/1の範囲である。

【0127】

また、このような有機銀塩含有層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層(乳剤層)でもあり、このような場合の、全バインダー/ハロゲン化銀の重量比は400～5、より好ましくは200～10の範囲である。

【0 1 2 8】

本実施形態の画像形成層の全バインダー量は好ましくは0.2～30g/m²、より好ましくは1～15g/m²、さらに好ましくは2～10g/m²の範囲である。本実施形態の画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

(好ましい塗布液の溶媒)

【0 1 2 9】

本実施形態において感光材料の有機銀塩含有層塗布液の溶媒(ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す。)は、水を30質量%以上含む水系溶媒が好ましい。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。塗布液の溶媒の水含有率は50質量%以上、より好ましくは70質量%以上が好ましい。好ましい溶媒組成の例を挙げると、水/メチルアルコール=90/10、水/メチルアルコール=70/30、水/メチルアルコール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセロソルブ=85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール=85/10/5などがある(数値は質量%)。

【0 1 3 0】

(かぶり防止剤の説明)

本実施形態に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は特開平10-62899号の段落番号0 0 7 0、欧州特許公開第0803764A1号の第20頁第57行～第21頁第7行に記載の特許のもの、特開平9-281637号、同9-329864号記載の化合物、米国特許6,083,681号、同6,083,681号、欧州特許1048975号に記載の化合物が挙げられる。また、本実施形態に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化物であり、これらについては、特開平11-65021号の段落番号0111～0112に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特開2000-284399号

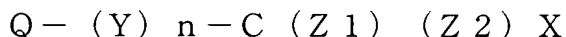
の式(P)で表される有機ハロゲン化合物、特開平10-339934号の一般式(II)で表される有機ポリハロゲン化合物、特開2001-31644号および特開2001-33911号に記載の有機ポリハロゲン化合物が好ましい。

【0131】

(ポリハロゲン化合物の説明)

以下、本実施形態で好ましい有機ポリハロゲン化合物について具体的に説明する。本実施形態の好ましいポリハロゲン化合物は下記一般式(H)で表される化合物である。

一般式(H)



一般式(H)において、Qはアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Yは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、Z₁およびZ₂はハロゲン原子を表し、Xは水素原子または電子吸引性基を表す。

一般式(H)においてQは好ましくはアリール基またはヘテロ環基である。

一般式(H)において、Qがヘテロ環基である場合、窒素原子を1ないし2含有する含窒素ヘテロ環基が好ましく、2-ピリジル基、2-キノリル基が特に好ましい。

一般式(H)において、Qがアリール基である場合、Qは好ましくはハメットの置換基定数 σ_p が正の値をとる電子吸引性基で置換されたフェニル基を表す。ハメットの置換基定数に関しては、Journal of Medicinal Chemistry, 1973, Vol. 16, No. 11, 1207-1216 等を参考にすることができる。このような電子吸引性基としては、例えばハロゲン原子(フッ素原子(σ_p 値: 0.06)、塩素原子(σ_p 値: 0.23)、臭素原子(σ_p 値: 0.23)、ヨウ素原子(σ_p 値: 0.18))、トリハロメチル基(トリブロモメチル(σ_p 値: 0.29)、トリクロロメチル(σ_p 値: 0.33)、トリフルオロメチル(σ_p 値: 0.54))、シアノ基(σ_p 値: 0.66)、ニトロ基(σ_p 値: 0.78)、脂肪族・アリールもしくは複素環スルホニル基(例えば、メタンスルホニル(σ_p 値: 0.72))、脂肪族・アリールもしくは複素環アシル基(例えば、アセチル(σ_p 値: 0.50)、ベンゾイル(σ_p 値: 0.43))、アルキニル基(例えば、

$C \equiv CH$ (σp 値: 0.23)、脂肪族・アリアルもしくは複素環オキシカルボニル基 (例えば、メトキシカルボニル (σp 値: 0.45)、フェノキシカルボニル (σp 値: 0.44))、カルバモイル基 (σp 値: 0.36)、スルファモイル基 (σp 値: 0.57)、スルホキシド基、ヘテロ環基、ホスホリル基等があげられる。 σp 値としては好ましくは 0.2~2.0 の範囲で、より好ましくは 0.4 から 1.0 の範囲である。電子吸引性基として特に好ましいのは、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基で、なかでもカルバモイル基が最も好ましい。

X は、好ましくは電子吸引性基であり、より好ましくはハロゲン原子、脂肪族・アリアルもしくは複素環スルホニル基、脂肪族・アリアルもしくは複素環アシル基、脂肪族・アリアルもしくは複素環オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基であり、特に好ましくはハロゲン原子である。ハロゲン原子の中でも、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

Y は好ましくは $-C(=O)-$ 、 $-SO-$ または $-SO_2-$ を表し、より好ましくは $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ であり、特に好ましくは $-SO_2-$ である。
n は、0 または 1 を表し、好ましくは 1 である。

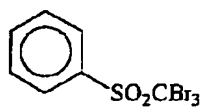
【0132】

以下に本実施形態の一般式 (H) の化合物の具体例を示す。

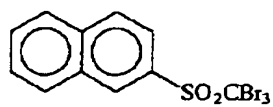
【0133】

【化 9】

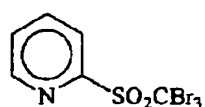
(H-1)



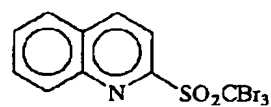
(H-2)



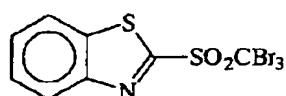
(H-3)



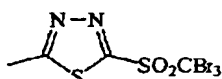
(H-4)



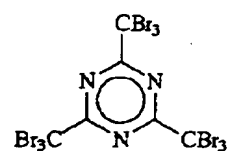
(H-5)



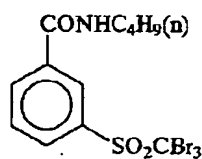
(H-6)



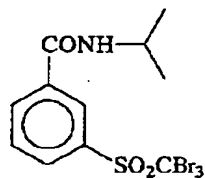
(H-7)



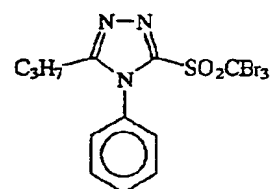
(H-8)



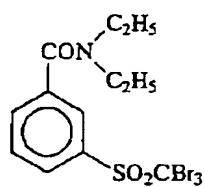
(H-9)



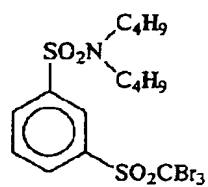
(H-10)



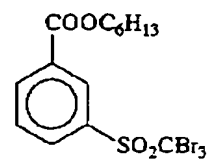
(H-11)



(H-12)



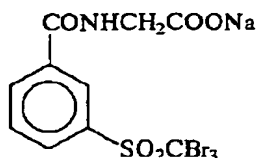
(H-13)



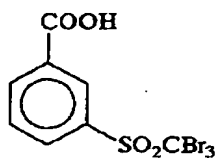
【 0 1 3 4 】

【化10】

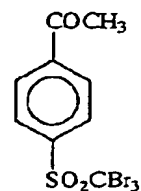
(H-14)



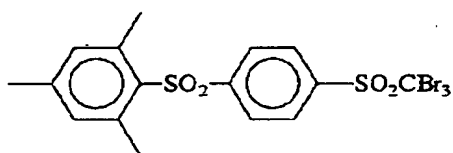
(H-15)



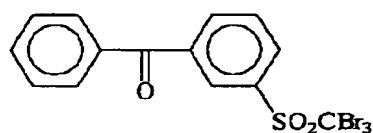
(H-16)



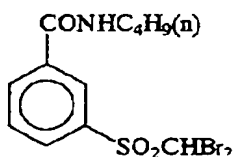
(H-17)



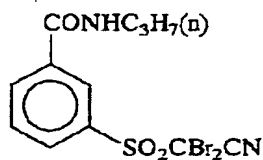
(H-18)



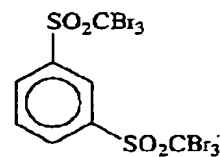
(H-19)



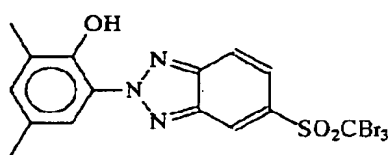
(H-20)



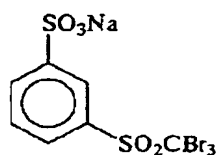
(H-21)



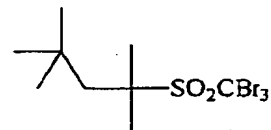
(H-22)



(H-23)



(H-24)



【0135】

本実施形態の一般式 (H) で表される化合物は画像形成層の非感光性銀塩 1 モルあたり、10⁻⁴～1モルの範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは 10⁻³～0.5モルの範囲で、さらに好ましくは 1×10⁻²～0.2モルの範囲で使用する事が好ましい。

本実施形態において、カブリ防止剤を感光材料に含有せしめる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられ、有機ポリハロゲン化合物につい

ても固体微粒子分散物で添加することが好ましい。

【0 1 3 6】

(その他のかぶり防止剤)

その他のカブリ防止剤としては特開平11-65021号段落番号0113の水銀(II)塩、同号段落番号0114の安息香酸類、特開2000-206642号のサリチル酸誘導体、特開2000-221634号の式(S)で表されるホルマリンスカベンジャー化合物、特開平11-352624号の請求項9に係るトリアジン化合物、特開平6-11791号の一般式(III)で表される化合物、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン等が挙げられる。

【0 1 3 7】

本実施形態における熱現像感光材料はカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有しても良い。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号記載の一般式(XI)で表される化合物、特公昭55-12581号記載の化合物、特開昭60-153039号記載の一般式(II)で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。本実施形態においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり 1×10^{-6} モル以上2モル以下が好ましく、 1×10^{-3} モル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

【0 1 3 8】

本実施形態には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平10-62899号の段落番号0067～0069、特開平10-186572号の一般式(I)で表される化合物及

びその具体例として段落番号0033～0052、欧州特許公開第0803764A1号の第 2 0 ページ第 3 6 ～ 5 6 行に記載されている。その中でも特開平9-297367号、特開平9-304875号、特開2001-100358号、特願2001-104213号、特願2001-104214等に記載されているメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

【 0 1 3 9 】

(色調剤の説明)

本実施形態の熱現像感光材料では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平10-62899号の段落番号0054～0055、欧州特許公開第0803764A1号の第 2 1 ページ第23～48行、特開2000-356317号や特願2000-187298号に記載されており、特に、フタラジノン類（フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩；例えば4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン）；フタラジノン類とフタル酸類（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸、フタル酸二アンモニウム、フタル酸ナトリウム、フタル酸カリウムおよびテトラクロロ無水フタル酸）との組合せ；フタラジン類（フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩；例えば4-(1-ナフチル)フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび2,3-ジヒドロフタラジン）；フタラジン類とフタル酸類との組合せが好ましく、特にフタラジン類とフタル酸類の組合せが好ましい。そのなかでも特に好ましい組み合わせは6-イソプロピルフタラジンとフタル酸または4-メチルフタル酸との組み合わせである。

【 0 1 4 0 】

(その他の添加剤)

本実施形態の感光性層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平11-65021号段落番号0117、超硬調画像形成のための超硬調化剤やその添加方法や量については、同号段落番号0118、特開平11-223898号段落番号0136～0193、特開平2000-284399号の式(H)、式(1)～(3)、式(A)、(B)の化合物、特願平11-91652号記載の一般式 (III) ～ (V) の化合物（具体的化合物：化21～化24）、硬調化促進剤については特開平11-65021号段落番号0102、特開平11-223898

号段落番号0194～0195に記載されている。

【0 1 4 1】

蟻酸や蟻酸塩を強いかぶらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀 1 モル当たり 5 ミリモル以下、さらには 1 ミリモル以下で含有することが好ましい。

【0 1 4 2】

本実施形態の熱現像感光材料で超硬調化剤を用いる場合には五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸（塩）、ピロリン酸（塩）、オルトリン酸（塩）、三リン酸（塩）、四リン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）などを挙げることができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）を挙げることができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどがある。

五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量（感光材料 1 m² あたりの塗布量）は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0. 1 ～ 500mg/m² が好ましく、0. 5 ～ 100mg/m² がより好ましい。

【0 1 4 3】

（層構成の説明）

本実施形態における熱現像感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。表面保護層については、特開平11-65021号段落番号0119～0120、特願2000-171936号に記載されている。

本実施形態の表面保護層のバインダーとしてはゼラチンが好ましいがポリビニルアルコール（PVA）を用いる若しくは併用することも好ましい。ゼラチンとしてはイナートゼラチン（例えば新田ゼラチン750）、フタル化ゼラチン（例えば新田ゼラチン801）など使用することができる。PVAとしては、特開2000-171936号の段落番号0009～0020に記載のものがあげられ、完全けん化物のPVA-

105、部分けん化物のPVA-205、PVA-335、変性ポリビニルアルコールのMP-203（以上、クラレ（株）製の商品名）などが好ましく挙げられる。保護層（1層当たり）のポリビニルアルコール塗布量（支持体1m²当たり）としては0.3～4.0g/m²が好ましく、0.3～2.0g/m²がより好ましい。

【0144】

特に寸法変化が問題となる印刷用途に本実施形態の熱現像感光材料を用いる場合には、表面保護層やバック層にポリマーラテックスを用いることが好ましい。このようなポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行（1978））」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993））」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」などにも記載され、具体的にはメチルメタクリレート(33.5質量%)／エチルアクリレート(50質量%)／メタクリル酸(16.5質量%)コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(47.5質量%)／ブタジエン(47.5質量%)／イタコン酸(5質量%)コポリマーのラテックス、エチルアクリレート／メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(58.9質量%)／2-エチルヘキシルアクリレート(25.4質量%)／スチレン(8.6質量%)／2-ヒドロキシエチルメタクリレート(5.1質量%)／アクリル酸(2.0質量%)コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(64.0質量%)／スチレン(9.0質量%)／ブチルアクリレート(20.0質量%)／2-ヒドロキシエチルメタクリレート(5.0質量%)／アクリル酸(2.0質量%)コポリマーのラテックスなどが挙げられる。さらに、表面保護層用のバインダーとして、特願平11-6872号明細書のポリマーラテックスの組み合わせ、特願平11-143058号明細書の段落番号0021～0025に記載の技術、特願平11-6872号明細書の段落番号0027～0028に記載の技術、特願平10-199626号明細書の段落番号0023～0041に記載の技術を適用してもよい。表面保護層のポリマーラテックスの比率は全バインダーの10質量%以上90質量%以下が好ましく、特に20質量%以上80質量%以下が好ましい。

表面保護層（1層当たり）の全バインダー（水溶性ポリマー及びラテックスポリマーを含む）塗布量（支持体1m²当たり）としては0.3～5.0g/m²が好ましく、0.3～2.0g/m²がより好ましい。

【0145】

本実施形態の画像形成層塗布液の調製温度は30℃以上65℃以下がよく、さらに好ましい温度は35℃以上60℃未満、より好ましい温度は35℃以上55℃以下である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が30℃以上65℃以下で維持されることが好ましい。

【0146】

本実施形態の画像形成層は、支持体上に一またはそれ以上の層で構成される。一層で構成する場合は有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、還元剤およびバインダーよりなり、必要により色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含む。二層以上で構成する場合は、第1画像形成層(通常は支持体に隣接した層)中に有機銀塩および感光性ハロゲン化銀を含み、第2画像形成層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0147】

本実施形態の感光性層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料(例えばC.I.Pigment Blue 60、C.I.Pigment Blue 64、C.I.Pigment Blue 15:6)を用いることができる。これらについてはW098/36322号、特開平10-268465号、同11-338098号等に詳細に記載されている。

【0148】

本実施形態の熱現像感光材料においては、アンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。

【0149】

熱現像感光材料は一般に、感光性層に加えて非感光性層を有する。非感光性層は、その配置から(1)感光性層の上(支持体よりも遠い側)に設けられる保護

層、(2) 複数の感光性層の間や感光性層と保護層の間に設けられる中間層、(3) 感光性層と支持体との間に設けられる下塗り層、(4) 感光性層の反対側に設けられるバック層に分類できる。フィルター層は、(1) または (2) の層として感光材料に設けられる。アンチハレーション層は、(3) または (4) の層として感光材料に設けられる。

【0 1 5 0】

アンチハレーション層については特開平11-65021号段落番号0123～0124、特開平11-223898号、同9-230531号、同10-36695号、同10-104779号、同11-231457号、同11-352625号、同11-352626号等に記載されている。

アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。露光波長が赤外域にある場合には赤外線吸収染料を用いればよく、その場合には可視域に吸収を有しない染料が好ましい。

可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平11-231457号等に記載されている。

【0 1 5 1】

消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度（吸光度）が0.1を越える量で使用する。光学濃度は、0.15～2であることが好ましく0.2～1であることがより好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001～1 g/m²程度である。

【0 1 5 2】

なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平11-352626号に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を3℃（deg）以上

降下させる物質（例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル（フェニル）スルホン）、2-ナフチルベンゾエート等を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

【 0 1 5 3 】

本実施形態においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で300～450nmに吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭62-210458号、同63-104046号、同63-103235号、同63-208846号、同63-306436号、同63-314535号、特開平01-61745号、特開平2001-100363などに記載されている。

このような着色剤は、通常、0.1mg/m²～1g/m²の範囲で添加され、添加する層としては感光性層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

【 0 1 5 4 】

本実施形態における熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

【 0 1 5 5 】

（マット剤の説明）

本実施形態において、搬送性改良のためにマット剤を添加することが好ましく、マット剤については、特開平11-65021号段落番号0126～0127に記載されている。マット剤は感光材料1m²当たりの塗布量で示した場合、好ましくは1～400mg/m²、より好ましくは5～300mg/m²である。

本実施形態においてマット剤の形状は定型、不定形のいずれでもよいが好ましくは定型で、球形が好ましく用いられる。平均粒径は0.5～10μmであることが好ましく、より好ましくは1.0～8.0μm、さらに好ましくは2.0～6.0μmの範囲である。また、サイズ分布の変動係数としては50%以下であることが好ましく、より好ましくは40%以下、さらに好ましくは、30%以下である。ここで変動係数とは（粒径の標準偏差）／（粒径の平均値）×100で表される値である。また、変動係数が小さいマット剤で平均粒径の比が3より大きいものを2種併用することも好ましい。

また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかようにも良いが、ベック平滑度が30秒以上2000秒以下が好ましく、特に40秒以上1500秒以下が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格（J I S）P8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPPI標準法T479により容易に求めることができる。

【0 1 5 6】

本実施形態においてバック層のマット度としてはベック平滑度が1200秒以下10秒以上が好ましく、800秒以下20秒以上が好ましく、さらに好ましくは500秒以下40秒以上である。

【0 1 5 7】

本実施形態において、マット剤は感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

【0 1 5 8】

本実施形態に適用することのできるバック層については特開平11-65021号段落番号0128～0130に記載されている。

【0 1 5 9】

本実施形態の熱現像感光材料は、熱現像処理前の膜面pHが7.0以下であることが好ましく、さらに好ましくは6.6以下である。その下限には特に制限はないが、3程度である。最も好ましいpH範囲は4～6.2の範囲である。膜面pHの調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面pHを低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面pHを達成する上で好ましい。

また、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、水酸化リチウム等の不揮発性の塩基とアンモニアを併用することも好ましく用いられる。なお、膜面pHの測定方法は、特願平11-87297号明細書の段落番号0 1 2 3に記載されている。

【0 1 6 0】

本実施形態の感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い

。硬膜剤の例としてはT.H.James著”THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION”(Macmillan Publishing Co., Inc.刊、1977年刊)77頁から87頁に記載の各方法があり、クロムみょうばん、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)、N,N-プロピレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)の他、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号などのポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【0161】

硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本実施形態の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby、M.F.Edwards、A.W.Nienow著、高橋幸司訳”液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0162】

本実施形態に適用できる界面活性剤については特開平11-65021号段落番号0132、溶剤については同号段落番号0133、支持体については同号段落番号0134、帯電防止又は導電層については同号段落番号0135、カラー画像を得る方法については同号段落番号0136に、滑り剤については特開平11-84573号段落番号0061~0064や特願平11-106881号段落番号0049~0062記載されている。

【0163】

本実施形態においては金属酸化物を含む導電層を有することが好ましい。導電層の導電性材料は金属酸化物中に酸素欠陥、異種金属原子を導入して導電性を高めた金属酸化物が好ましく用いられる。金属酸化物の例としてはZnO、TiO₂、SnO₂が好ましく、ZnO₂に対してはAl、Inの添加、SnO₂に対してはSb、Nb、P、ハロゲン元素等の添加、TiO₂に対してはNb、Ta

等の添加が好ましい。特に S b を添加した S n O₂ が好ましい。異種原子の添加量は 0. 0 1 ~ 3 0 m o l % の範囲が好ましく、0. 1 から 1 0 m o l % の範囲がより好ましい。金属酸化物の形状は球状、針状、板状いずれでもよいが、導電性付与の効果の点で長軸／単軸比が 2.0 以上、好ましくは 3.0 ~ 50 の針状粒子がよい。金属酸化物の使用量は好ましくは 1 mg/m ~ 1000mg/m² の範囲で、より好ましくは 10mg/m ~ 500mg/m² の範囲、さらに好ましくは 20mg/m ~ 200mg/m² の範囲である。本実施形態の導電層は乳剤面側、バック面側のいずれに設置してもよいが、支持体とバック層との間に設置することが好ましい。本実施形態の導電層の具体例は特開平 7-295146 号、特開平 11-223901 号に記載されている。

【 0 1 6 4 】

本実施形態においてはフッ素系の界面活性剤を使用することが好ましい。フッ素系界面活性剤の具体例は特開平 10-197985 号、特開 2000-19680 号、特開 2000-214554 号等に記載された化合物があげられる。また、特開平 9-281636 号記載の高分子フッ素系界面活性剤も好ましく用いられる。本実施形態の熱現像感光材料においては特願 2000-206560 号、特願 2001-203462 号、特願 2001-242357 号および特願 2001-264110 号記載のフッ素系界面活性剤の使用が好ましい。特に特願 2001-242357 号および特願 2001-264110 号記載のフッ素系界面活性剤は水系の塗布液で塗布製造を行う場合、帯電調整能力、塗布面状の安定性、スベリ性の点で好ましく、特願 2001-264110 号記載のフッ素系界面活性剤は帯電調整能力が高く使用量が少なくてすむという点で最も好ましい。

本実施形態においてフッ素系界面活性剤は乳剤面、バック面のいずれにも使用することができ、両方の面に使用することが好ましい。また、前述の金属酸化物を含む導電層と組み合わせて使用することが特に好ましい。この場合には導電層を有する面のフッ素系界面活性剤の使用量を低減もしくは除去しても十分な性能が得られる。

フッ素系界面活性剤の好ましい使用量は乳剤面、バック面それぞれに 0.1mg/m² ~ 100mg/m² の範囲で、より好ましくは 0.3mg/m² ~ 30mg/m² の範囲、さらに好ましくは 1mg/m² ~ 10mg/m² の範囲である。特に特願 2001-264110 号記載のフッ素系界面活性剤は効果が大きく、0.01 ~ 10mg/m² の範囲が好ましく、0.1 ~ 5mg/m²

の範囲がより好ましい。

【0 1 6 5】

透明支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130～185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料（例えば、特開平8-240877号実施例記載の染料-1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。支持体には、特開平11-84574号の水溶性ポリエステル、同10-186565号のスチレンブタジエン共重合体、特開2000-39684号や特願平11-106881号段落番号0063～0080の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。また、帯電防止層若しくは下塗りについて特開昭56-143430号、同56-143431号、同58-62646号、同56-120519号、特開平11-84573号の段落番号0040～0051、米国特許第5,575,957号、特開平11-223898号の段落番号0078～0084に記載の技術を適用することができる。

【0 1 6 6】

熱現像感光材料は、モノシート型（受像材料のような他のシートを使用せずに、熱現像感光材料上に画像を形成できる型）であることが好ましい。

【0 1 6 7】

熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについてW098/36322号、EP803764A1号、特開平10-186567号、同10-18568号等を参考にすることができる。

【0 1 6 8】

本実施形態における熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler、Petert M. Schweizer著”LIQUID FILM COATING”(CHAPMAN & HALL社刊、1997年)399頁から536

頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b.1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号および英国特許第837,095号に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0169】

本実施形態における有機銀塩含有層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。この技術については特開平11-52509号を参考にすることができる。本実施形態における有機銀塩含有層塗布液は剪断速度0.1S⁻¹における粘度は400mPa・s以上100,000 mPa・s以下が好ましく、さらに好ましくは500mPa・s以上20,000 mPa・s以下である。また、剪断速度1000S⁻¹においては1mPa・s以上200 mPa・s以下が好ましく、さらに好ましくは5mPa・s以上80 mPa・s以下である。

【0170】

本実施形態の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、EP803764A1号、EP883022A1号、W098/36322号、特開昭56-62648号、同58-62644号、特開平9-43766、同9-281637、同9-297367号、同9-304869号、同9-311405号、同9-329865号、同10-10669号、同10-62899号、同10-69023号、同10-186568号、同10-90823号、同10-171063号、同10-186565号、同10-186567号、同10-186569号～同10-186572号、同10-197974号、同10-197982号、同10-197983号、同10-197985号～同10-197987号、同10-207001号、同10-207004号、同10-221807号、同10-282601号、同10-288823号、同10-288824号、同10-307365号、同10-312038号、同10-339934号、同11-7100号、同11-15105号、同11-24200号、同11-24201号、同11-30832号、同11-84574号、同11-65021号、同11-109547号、同11-125880号、同11-129629号、同11-133536号～同11-133539号、同11-133542号、同11-133543号、同11-223898号、同11-352627号、同11-305377号、同11-305378号、同11-305384号、同11-305380号、同11-316435号、同11-327076号、同11-338096号、同11-338098号、同11-338099号、同11-343420号、特願2000-187298号、同2000-10229号、同2000-4734

5号、同2000-206642号、同2000-98530号、同2000-98531号、同2000-112059号、同2000-112060号、同2000-112104号、同2000-112064号、同2000-171936号も挙げられる。

【0 1 7 1】

(包装材料の説明)

本実施形態の感光材料は生保存時の写真性能の変動を押さえるため、もしくはカール、巻癖などを改良するために、酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料で包装することが好ましい。酸素透過率は25℃で50ml/atm・m²・day以下であることが好ましく、より好ましくは10ml/atm・m²・day以下、さらに好ましくは1.0ml/atm・m²・day以下である。水分透過率は10g/atm・m²・day以下であることが好ましく、より好ましくは5g/atm・m²・day以下、さらに好ましくは1g/atm・m²・day以下である。

該酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料の具体例としては、たとえば特開平8-254793号。特開2000-206653号明細書に記載されている包装材料である。

(熱現像の説明)

本実施形態の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80～250℃であり、好ましくは100～140℃、さらに好ましくは110～130℃である。現像時間としては1～60秒が好ましく、より好ましくは3～30秒、さらに好ましくは5～25秒、7～15秒が特に好ましい。

【0 1 7 2】

熱現像の方式としてはドラム型ヒーター、プレート型ヒーターのいずれを使用してもよいが、プレートヒーター方式がより好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数個の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行う

ことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。例えば、独立に温度制御できる4組のプレートヒータを使用し、それぞれ112℃、119℃、121℃、120℃になるように制御する例が挙げられる。このような方法は特開昭54-30032号にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を抑えることもできる。

【0173】

本実施形態の感光材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本実施形態によるレーザー光としては、ガスレーザー(Ar⁺、He-Ne)、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましくは赤～赤外発光のガス若しくは半導体レーザーである。

【0174】

露光部及び熱現像部を備えた医療用のレーザーイメージャーとしては富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DPLを挙げることができる。FM-DPLに関しては、Fuji Medical Review No.8, page 39～55に記載されており、それらの技術は本実施形態の熱現像感光材料のレーザーイメージャーとして適用することは言うまでもない。また、DICOM規格に適応したネットワークシステムとして富士メディカルシステムが提案した「AD network」の中でのレーザーイメージャー用の熱現像感光材料としても適用することができる。

【0175】

本実施形態の熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。

【0176】

【実施例】

以下、実施例によって具体的に説明するが、本実施形態はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

【0177】

(PET支持体の作成)

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度IV=0.66(フェノール/テトラクロルエタン=6/4(重量比)中25℃で測定)のPETを得た。これをペレット化した後130℃で4時間乾燥し、300℃で熔融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175 μ mになるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

【0178】

これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4kg/cm²で巻き取り、厚み175 μ mのロールを得た。

【0179】

(表面コロナ処理)

ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375kV \cdot A \cdot 分/m²の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

【0180】

(下塗り支持体の作成)

(1) 下塗層塗布液の作成

処方①(感光層側下塗り層用)

高松油脂(株)製ペスレジンA-520(30質量%溶液)	59g
ポリエチレングリコールモノニルフェニルエーテル (平均エチレンオキシド数=8.5) 10質量%溶液	5.4g
綜研化学(株)製 MP-1000(ポリマー微粒子、平均粒径0.4 μ m)	0.91g

蒸留水 935ml

【0181】

処方②（バック面第1層用）

スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス 158g

（固形分40質量%、スチレン/ブタジエン重量比=68/32）

2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-

トリアジンナトリウム塩 8質量%水溶液 20g

ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液 10ml

蒸留水 854ml

【0182】

処方③（バック面側第2層用）

SnO₂/Sb₂O₃（9/1質量比、平均粒径0.038 μ m、17質量%分散物） 84g

ゼラチン（10質量%水溶液） 89.2g

信越化学（株）製 メトロースTC-5（2質量%水溶液） 8.6g

綜研化学（株）製 MP-1000 0.01g

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液 10ml

NaOH（1質量%） 6ml

プロキセル（ICI社製） 1ml

蒸留水 805ml

【0183】

上記厚さ175 μ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面（感光性層面）に上記下塗り塗布液処方①をワイヤーバーでウエット塗布量が6.6ml/m²（片面当たり）になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、ついでこの裏面（バック面）に上記下塗り塗布液処方②をワイヤーバーでウエット塗布量が5.7ml/m²になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、更に裏面（バック面）に上記下塗り塗布液処方③をワイヤーバーでウエット塗布量が7.7ml/m²になるように塗布して180℃で6分間乾燥して下塗り支持体を作製した。

【0184】

(バック面塗布液の調製)

(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)の調製)

塩基プレカーサー化合物 1 を、 1.5 kg、および界面活性剤（商品名：デモールN、花王（株）製） 225g、ジフェニルスルホン 937.5g、パラヒドロキシ安息香酸ブチルエステル（商品名メッキンス：上野製薬製） 15 g および蒸留水を加えて総量を 5.0kgに合わせて混合し、混合液を横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）を用いてビーズ分散した。分散方法は、混合液を平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填したUVM-2にダイヤフラムポンプで送液し、内圧 5 0 h P a 以上の状態で、所望の平均粒径が得られるまで分散した。

分散物は、分光吸収測定を行って該分散物の分光吸収における450nmにおける吸光度と650nmにおける吸光度の比（D450/D650）が2.2以上であるところまで分散した。得られた分散物は、塩基プレカーサーの濃度で20重量%となるように蒸留水で希釈し、ごみ取りのためにろ過（平均細孔径：3 μ mのポリプロピレン製フィルター）を行って実用に供した。

【0185】

(染料固体微粒子分散液の調製)

シアニン染料化合物-1を6.0kgおよびp-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム3.0kg、花王（株）製界面活性剤デモールSNB 0.6kg、および消泡剤（商品名：サーフィノール104E、日信化学（株）製） 0.15kgを蒸留水と混合して、総液量を60kgとした。混合液を横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）を用いて、0.5mmのジルコニアビーズで分散した。

分散物は、分光吸収測定を行って該分散物の分光吸収における650nmにおける吸光度と750nmにおける吸光度の比（D650/D750）が5.0以上であるところまで分散した。得られた分散物は、シアニン染料の濃度で6質量%となるように蒸留水で希釈し、ごみ取りのためにフィルターろ過（平均細孔径：1 μ m）を行って実用に供した。

【0186】

(ハレーション防止層塗布液の調製)

ゼラチン30g、ポリアクリルアミド24.5g、1mol/lの苛性2.2g、単分散ポ

リメチルメタクリレート微粒子（平均粒子サイズ $8\mu\text{m}$ 、粒径標準偏差0.4）2.4g、ベンゾイソチアゾリノン0.08g、上記染料固体微粒子分散液35.9g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)を74.2g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム0.6g、青色染料化合物-1を0.21g、黄色染料化合物-1を0.15g、アクリル酸／エチルアクリレート共重合ラテックス（共重合比5／95）8.3gを混合し、水にて全体を818mlとし、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【0187】

（バック面保護層塗布液の調製）

容器を40℃に保温し、ゼラチン40g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.5g、ベンゾイソチアゾリノン35mg、1mol/lの苛性6.8g、t-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム0.5g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.27g、フッ素系界面活性剤（F-1）2%水溶液を5.4ml、フッ素系界面活性剤（F-2）2%水溶液を5.4ml、アクリル酸／エチルアクリレート共重合体（共重合重量比5／95）6.0g、N,N-エチレンビス（ビニルスルホンアセトアミド）2.0gを混合し、水で1000mlとしてバック面保護層塗布液とした。

【0188】

（ハロゲン化銀乳剤の調製）

《ハロゲン化銀乳剤1の調製》

蒸留水1421mlに1質量%臭化カリウム溶液3.1mlを加え、さらに0.5mol/L濃度の硫酸を3.5ml、フタル化ゼラチン31.7gを添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、30℃に液温を保ち、硝酸銀22.22gに蒸留水を加え95.4mlに希釈した溶液Aと臭化カリウム15.3gとヨウ化カリウム0.8gを蒸留水にて容量97.4mlに希釈した溶液Bを一定流量で45秒間かけて全量添加した。その後、3.5質量%の過酸化水素水溶液を10ml添加し、さらにベンゾイミダゾールの10質量%水溶液を10.8ml添加した。さらに、硝酸銀51.86gに蒸留水を加えて317.5mlに希釈した溶液Cと臭化カリウム44.2gとヨウ化カリウム2.2gを蒸留水にて容量400mlに希釈した溶液Dを、溶液Cは一定流量で20分間かけて全量添加し、溶液DはpAgを8.1に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。銀1モル当たり 1×10^{-4}

モルになるよう六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩を溶液Cおよび溶液Dを添加しはじめてから10分後に全量添加した。また、溶液Cの添加終了の5秒後に六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を銀1モル当たり 3×10^{-4} モル全量添加した。0.5mol/L濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調整し、pAg8.0のハロゲン化銀分散物を作成した。

【0189】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38℃に維持して、0.34質量%の1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、40分後に分光増感色素Aと増感色素Bのモル比で1:1のメタノール溶液を銀1モル当たり増感色素AとBの合計として 1.2×10^{-3} モル加え、1分後に47℃に昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して 7.6×10^{-5} モル加え、さらに5分後にテルル増感剤Cをメタノール溶液で銀1モル当たり 2.9×10^{-4} モル加えて91分間熟成した。N,N'-ジヒドロキシ-N''-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加え、さらに4分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり 4.8×10^{-3} モル及び1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して 5.4×10^{-3} モル添加して、ハロゲン化銀乳剤1を作成した。

【0190】

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.042 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%のヨウドを均一に3.5モル%含むヨウ臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の[100]面比率は、クベルカムンク法を用いて80%と求められた。

【0191】

《ハロゲン化銀乳剤2の調製》

ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温30℃を47℃に変更し、溶液Bは臭化カリウム15.9gを蒸留水にて容量97.4mlに希釈することに変更し、溶液Dは臭化カリウム45.8gを蒸留水にて容量400mlに希釈することに変更し、溶液Cの添加時間を30分にして、六シアノ鉄(II)カリウムを除去した以外は同様に

して、ハロゲン化銀乳剤 2 の調製を行った。ハロゲン化銀乳剤 1 と同様に沈殿／脱塩／水洗／分散を行った。更に分光増感色素 A と分光増感色素 B のモル比で 1 : 1 のメタノール溶液の添加量を銀 1 モル当たり増感色素 A と増感色素 B の合計として 7.5×10^{-4} モル、テルル増感剤 C の添加量を銀 1 モル当たり 1.1×10^{-4} モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールを銀 1 モルに対して 3.3×10^{-3} モルに変えた以外は乳剤 1 と同様にして分光増感、化学増感及び 5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールの添加を行い、ハロゲン化銀乳剤 2 を得た。ハロゲン化銀乳剤 2 の乳剤粒子は、平均球相当径 $0.080 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数 20% の純臭化銀立方体粒子であった。

【0192】

《ハロゲン化銀乳剤 3 の調製》

ハロゲン化銀乳剤 1 の調製において、粒子形成時の液温 30°C を 27°C に変更する以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤 3 の調製を行った。また、ハロゲン化銀乳剤 1 と同様に沈殿／脱塩／水洗／分散を行った。分光増感色素 A と分光増感色素 B のモル比で 1 : 1 を固体分散物(ゼラチン水溶液)として添加量を銀 1 モル当たり増感色素 A と増感色素 B の合計として 6×10^{-3} モル、テルル増感剤 C の添加量を銀 1 モル当たり 5.2×10^{-4} モルに変え、テルル増感剤の添加 3 分後に臭化金酸を銀 1 モル当たり 5×10^{-4} モルとチオシアン酸カリウムを銀 1 モルあたり 2×10^{-3} モルを添加したこと以外は乳剤 1 と同様にして、ハロゲン化銀乳剤 3 を得た。ハロゲン化銀乳剤 3 の乳剤粒子は、平均球相当径 $0.034 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数 20% のヨウドを均一に 3.5 モル% 含むヨウ臭化銀粒子であった。

【0193】

《塗布液用混合乳剤 A の調製》

ハロゲン化銀乳剤 1 を 70 質量%、ハロゲン化銀乳剤 2 を 15 質量%、ハロゲン化銀乳剤 3 を 15 質量% 溶解し、ベンゾチアゾリウムヨーダイトを 1 質量% 水溶液にて銀 1 モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。さらに塗布液用混合乳剤 1 kg あたりハロゲン化銀の含有量が銀として 38.2 g となるように加水した。

【0194】

《脂肪酸銀分散物Aの調製》

ヘンケル社製ベヘン酸（製品名Edenor C22-85R）87.6Kg、蒸留水423L、5mol/L濃度のNaOH水溶液49.2L、*t*-ブチルアルコール120Lを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液Aを得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液206.2L（pH4.0）を用意し、10℃にて保温した。635Lの蒸留水と30Lの*t*-ブチルアルコールを入れた反応容器を30℃に保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液Aの全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ93分15秒と90分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後11分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液Aを添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後14分15秒間はベヘン酸ナトリウム溶液Aのみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液Aの添加系の配管は、2重管の外側に温水を循環させる事により保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるよう調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液Aの添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

【0195】

ベヘン酸ナトリウム溶液Aを添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、30分かけて35℃に昇温し、その後210分熟成を行った。熟成終了後直ちに、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が30 μ S/cmになるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

【0196】

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.14\mu\text{m}$ 、 $b=0.4\mu\text{m}$ 、 $c=0.6\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比5.2、平均球相当径0.52 μm 、球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった。（a,b,cは本文の規定）

【0197】

乾燥固形分260Kg相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）19.3Kgおよび水を添加し、全体量を1000Kgとしてからディゾルバー羽根でスラリー化し、更にパイプラインミキサー（みづほ工業製：PM-10型）で予備分散した。

【0198】

次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-610、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z型インタラクションチャンバー使用）の圧力を1260kg/cm²に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで18℃の分散温度に設定した。

【0199】

《脂肪酸銀分散物Bの調製》

＜再結晶ベヘン酸の調製＞

ヘンケル社製ベヘン酸（製品名Edenor C22-85R）100Kgを、1200Kgのイソプロピルアルコールにまぜ、50℃で溶解し、10 μ mのフィルターで濾過した後、30℃まで、冷却し、再結晶を行った。再結晶をする際の、冷却スピードは、3℃/時間にコントロールした。得られた結晶を遠心濾過し、100Kgのイソプロピルアルコールでかけ洗いを実施した後、乾燥を行った。得られた結晶をエステル化してGC-FID測定をしたところ、ベヘン酸銀含有率は96%、それ以外にリグノセリン酸が2%、アラキジン酸が2%含まれていた。

＜脂肪酸銀分散物Bの調製＞

再結晶ベヘン酸88Kg、蒸留水422L、5mol/L濃度のNaOH水溶液49.2L、t-ブチルアルコール120Lを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液Bを得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液206.2L（pH4.0）を用意し、10℃にて保温した。635Lの蒸留水と30Lのt-ブチルアルコールを入れた反応容器を30℃に保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液Bの全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ93分15秒と90分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後11分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、その

あとベヘン酸ナトリウム溶液Bを添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後14分15秒間はベヘン酸ナトリウム溶液Bのみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液Bの添加系の配管は、2重管の外側に温水を循環させる事により保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるよう調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液Bの添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

【 0 2 0 0 】

ベヘン酸ナトリウム溶液Bを添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、30分かけて35℃に昇温し、その後210分熟成を行った。熟成終了後直ちに、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が $30\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

【 0 2 0 1 】

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.21\mu\text{m}$ 、 $b=0.4\mu\text{m}$ 、 $c=0.4\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比2.1、平均球相当径 $0.51\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数11%の結晶であった。(a, b, cは本文の規定)

【 0 2 0 2 】

乾燥固形分260Kg相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）19.3Kgおよび水を添加し、全体量を1000Kgとしてからディゾルバー羽根でスラリー化し、更にパイプラインミキサー（みづほ工業製：PM-10型）で予備分散した。

【 0 2 0 3 】

次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-610、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z型インタラクションチャンバー使用）の圧力を $1150\text{kg}/\text{cm}^2$ に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチ

ャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで18℃の分散温度に設定した。

(還元剤分散物の調製)

【 0 2 0 4 】

《還元剤錯体－1分散物の調製》

還元剤錯体－1 (6,6'-ジ-t-ブチル-4,4'-ジメチル-2,2'-ブチリデンジフェノール) とトリフェニルホスフィンオキシドの1:1錯体) 10Kg、トリフェニルホスフィンオキシド0.12Kgおよび変性ポリビニルアルコール (クラレ(株)製、ポバールMP203) の10質量%水溶液16Kgに、水10Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス (株) 製)にて4時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤錯体の濃度が22質量%になるように調製し、還元剤錯体－1分散物を得た。こうして得た還元剤錯体分散物に含まれる還元剤錯体粒子はメジアン径0.45 μ m、最大粒子径1.4 μ m以下であった。得られた還元剤錯体分散物は孔径3.0 μ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【 0 2 0 5 】

《還元剤－2分散物の調製》

還元剤－2 (6,6'-ジ-t-ブチル-4,4'-ジメチル-2,2'-ブチリデンジフェノール) 10Kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ(株)製、ポバールMP203) の10質量%水溶液16Kgに、水10Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス (株) 製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を60℃で5時間加熱処理し、還元剤－2分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0.40 μ m、最大粒子径1.5 μ m以下であった。得られた還元剤分散物は孔径3.0 μ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納し

た。

【0206】

《水素結合性化合物－1分散物の調製》

水素結合性化合物－1（トリ（4－t－ブチルフェニル）ホスフィンオキシド）10Kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製、ポバールMP203）の10質量％水溶液16Kgに、水10Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて水素結合性化合物の濃度が25質量％になるように調製した。この分散液を80℃で1時間加温し、水素結合性化合物－1分散物を得た。こうして得た水素結合性化合物分散物に含まれる水素結合性化合物粒子はメジアン径 $0.35\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.5\mu\text{m}$ 以下であった。得られた水素結合性化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0207】

《現像促進剤－1分散物の調製》

現像促進剤－1を10Kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製、ポバールMP203）の10質量％水溶液20Kgに、水10Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて現像促進剤の濃度が20質量％になるように調製し、現像促進剤－1分散物を得た。こうして得た現像促進剤分散物に含まれる現像促進剤粒子はメジアン径 $0.48\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.4\mu\text{m}$ 以下であった。得られた現像促進剤分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0208】

現像促進剤－2および色調調整剤－1の固体分散物についても現像促進剤－1と同様の方法により分散し、20質量％の分散液を得た。

【0209】

(ポリハロゲン化合物の調製)

《有機ポリハロゲン化合物—1分散物の調製》

有機ポリハロゲン化合物—1 (トリプロモメタンスルホニルベンゼン) 10Kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ(株)製ポバールMP203) の20質量%水溶液10Kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4Kgと、水14Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス (株) 製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が26質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物—1分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.41\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0 2 1 0】

《有機ポリハロゲン化合物—2分散物の調製》

有機ポリハロゲン化合物—2 (N-ブチル-3-トリプロモメタンスルホニルベンゾアミド) 10Kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ(株)製ポバールMP203) の10質量%水溶液20Kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス (株) 製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が30質量%になるように調製した。この分散液を 40°C で5時間加温し、有機ポリハロゲン化合物—2分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.40\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.3\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

。

【0 2 1 1】

《フタラジン化合物－1 溶液の調製》

8Kgのクラレ（株）製変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57Kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液3.15 Kgとフタラジン化合物－1（6-イソプロピルフタラジン）の70質量%水溶液14.2 8Kgを添加し、フタラジン化合物－1 の5質量%溶液を調製した。

【0 2 1 2】

（メルカプト化合物の調製）

《メルカプト化合物－1 水溶液の調製》

メルカプト化合物－1（1－（3－スルホフェニル）－5－メルカプトテトラゾールナトリウム塩）7 g を水993 g に溶解し、0.7質量%の水溶液とした。

【0 2 1 3】

《メルカプト化合物－2 水溶液の調製》

メルカプト化合物－2（1－（3－メチルウレイド）－5－メルカプトテトラゾールナトリウム塩）20 g を水980 g に溶解し、2.0質量%の水溶液とした。

【0 2 1 4】

《顔料－1 分散物の調製》

C. I. Pigment Blue 60を64gと花王（株）製デモールNを6.4gに水250gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800 g を用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（1/4 G サンドグライNDERミル：アイメックス（株）製）にて25時間分散し、顔料－1 分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径0.21 μ mであった。

【0 2 1 5】

《SBRラテックス液の調製》

T g = 2 2 °C の S B R ラテックスは以下により調整した。

重合開始剤として過硫酸アンモニウム、乳化剤としてアニオン界面活性剤を使用し、スチレン70.0質量、ブタジエン27.0質量およびアクリル酸3.0質量を乳化重合させた後、80°Cで8時間エージングを行った。その後40°Cまで冷却し、アンモニア水によりpH7.0とし、さらに三洋化成（株）製サンデット

B L を 0.22% になるように添加した。次に 5 % 水酸化ナトリウム水溶液を添加し pH 8.3 とし、さらにアンモニア水により pH 8.4 になるように調整した。このとき使用した Na⁺ イオンと NH₄⁺ イオンのモル比は 1 : 2.3 であった。さらに、この液 1 K g 対してベンゾイソチアゾリンノンナトリウム塩 7 % 水溶液を 0.15ml 添加し SBR ラテックス液を調製した。

【 0 2 1 6 】

(SBR ラテックス : -St (70.0) -Bu (27.0) -AA (3.0) - のラテックス) T_g 22℃

平均粒径 0.1 μ m、濃度 43 質量%、25℃ 60% RH における平衡含水率 0.6 質量%、イオン伝導度 4.2 mS/cm (イオン伝導度の測定は東亜電波工業 (株) 製伝導度計 CM-30S 使用し、ラテックス原液 (43 質量%) を 25℃ にて測定)、pH 8.4

T_g の異なる S B R ラテックスはスチレン、ブタジエンの比率を適宜変更し、同様の方法により調整できる。

【 0 2 1 7 】

《乳剤層 (感光性層) 塗布液 - 1 の調製》

上記で得た脂肪酸銀分散物 1000g、水 276ml、顔料 - 1 分散物 33g、有機ポリハロゲン化合物 - 1 分散物 21g、有機ポリハロゲン化合物 - 2 分散物 58g、フタラジン化合物 - 1 溶液 173g、SBR ラテックス (T_g: 22℃) 液 1082 g、還元剤錯体 - 1 分散物 299g、現像促進剤 - 1 分散物 5.7g、メルカプト化合物 - 1 水溶液 9ml、メルカプト化合物 - 2 水溶液 27ml を順次添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤 A117g を添加して良く混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

【 0 2 1 8 】

上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器の B 型粘度計で測定して、40℃ (No. 1 ローター、60rpm) で 2.5 [mPa · s] であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製 R F S フルードスペクトロメーターを使用した 25℃ での塗布液の粘度は剪断速度が 0.1、1、10、100、1000 [1/秒] においてそれぞれ 230、60、46、24、18 [mPa · s] であった。

【 0 2 1 9 】

塗布液中のジルコニウム量は銀 1 g あたり 0.38 mg であった。

【0220】

《乳剤層（感光性層）塗布液-2の調製》

上記で得た脂肪酸銀分散物1000g、水276ml、顔料-1分散物35g、有機ポリハロゲン化合物-1分散物32g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物46g、フタラジン化合物-1溶液173g、SBRラテックス(Tg:20℃)液1082g、還元剤-2分散物153g、水素結合性化合物-1分散物55g、現像促進剤-1分散物4.8g、現像促進剤-2分散物5.2g、色調調整剤-1分散物2.1g、メルカプト化合物-2水溶液8mlを順次添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤A140gを添加して良く混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃（No.1ローター、60rpm）で40[mPa・s]であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ530、144、96、51、28[mPa・s]であった。

【0221】

塗布液中のジルコニウム量は銀1gあたり0.25mgであった。

【0222】

《乳剤面中間層塗布液の調製》

ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)1000g、顔料の5質量%分散物272g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス19質量%液4200mlにエアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を27ml、フタル酸二アンモニウム塩の20質量%水溶液を135ml、総量10000gになるように水を加え、pHが7.5になるようにNaOHで調整して中間層塗布液とし、9.1ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No.1ローター、60rpm）で58[mPa・s]であった。

【0223】

《乳剤面保護層第1層塗布液の調製》

イナートゼラチン64 gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合重量比64/9/20/5/2）ラテックス19.0質量%液112g、フタル酸の15質量%メタノール溶液を30ml、4-メチルフタル酸の10質量%水溶液23ml、0.5mol/L濃度の硫酸を28ml、エアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5質量%水溶液を5ml、フェノキシエタノール0.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.1gを加え、総量750gになるように水を加えて塗布液とし、4質量%のクロムみょうばん26mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを18.6ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No.1ローター、60rpm）で20[mPa・s]であった。

【0224】

《乳剤面保護層第2層塗布液の調製》

イナートゼラチン80 gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合重量比64/9/20/5/2）ラテックス27.5質量%液102g、フッ素系界面活性剤（F-1）の2質量%溶液を5.4ml、フッ素系界面活性剤（F-2）の2質量%水溶液を5.4ml、エアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5質量%溶液を23ml、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径0.7 μ m）4g、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径4.5 μ m）21g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、0.5mol/L濃度の硫酸44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量650gとなるよう水を添加して、4質量%のクロムみょうばんと0.67質量%のフタル酸を含有する水溶液445mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、8.3ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No.1ローター、60rpm）で19[mPa・s]であった。

【0225】

《熱現像感光材料-1の作成》

上記下塗り支持体のバック面側に、アンチハレーション層塗布液をゼラチン塗

布量が 0.44 g/m^2 となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が 1.7 g/m^2 となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作成した。

【0226】

バック面と反対の面に下塗り面から乳剤層、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作成した。このとき、乳剤層と中間層は 31°C に、保護層第一層は 36°C に、保護層第二層は 37°C に温度調整した。

乳剤層の各化合物の塗布量 (g/m^2) は以下の通りである。

【0227】

ベヘン酸銀	5.58
顔料(C.I.Pigment Blue 60)	0.036
ポリハロゲン化合物-1	0.12
ポリハロゲン化合物-2	0.37
フタラジン化合物-1	0.19
SBRラテックス	9.98
還元剤錯体-1	1.41
現像促進剤-1	0.025
メルカプト化合物-1	0.002
メルカプト化合物-2	0.012
ハロゲン化銀 (Agとして)	0.091

【0228】

塗布乾燥条件は以下のとおりである。

塗布はスピード 160 m/min で行い、コーティングダイ先端と支持体との間隙を $0.10\sim 0.30\text{ mm}$ とし、減圧室の圧力を大気圧に対して $196\sim 882\text{ Pa}$ 低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて除電した。

引き続きチリングゾーンにて、乾球温度 $10\sim 20^\circ\text{C}$ の風にて塗布液を冷却した後、無接触型搬送して、つるまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度 $23\sim 45^\circ\text{C}$ 、湿球温度 $15\sim 21^\circ\text{C}$ の乾燥風で乾燥させた。

乾燥後、 25°C で湿度 $40\sim 60\%\text{ RH}$ で調湿した後、膜面を $70\sim 90^\circ\text{C}$ になるように加



熱した。加熱後、膜面を25℃まで冷却した。

【0229】

作製された熱現像感光材料のマット度はベック平滑度で感光性層面側が550秒、バック面が130秒であった。また、感光層面側の膜面のpHを測定したところ6.0であった。

【0230】

《熱現像感光材料-2の作成》

熱現像感光材料-1に対して、乳剤層塗布液-1を乳剤層塗布液-2に変更し、さらにハレーション防止層から黄色染料化合物-1を除き、バック面保護層および乳剤面保護層のフッ素系界面活性剤をF-1およびF-2からそれぞれF-3およびF-4に変更した他は熱現像感光材料-1と同様にして熱現像感光材料-2を作製した。

このときの乳剤層の各化合物の塗布量 (g/m²) は以下の通りである。

【0231】

ベヘン酸銀	5.27
顔料(C.I.Pigment Blue 60)	0.036
ポリハロゲン化合物-1	0.17
ポリハロゲン化合物-2	0.28
フタラジン化合物-1	0.18
SBRラテックス	9.43
還元剤-2	0.77
水素結合性化合物-1	0.28
現像促進剤-1	0.019
現像促進剤-2	0.020
色調調整剤-1	0.008
メルカプト化合物-2	0.003
ハロゲン化銀 (A gとして)	0.091

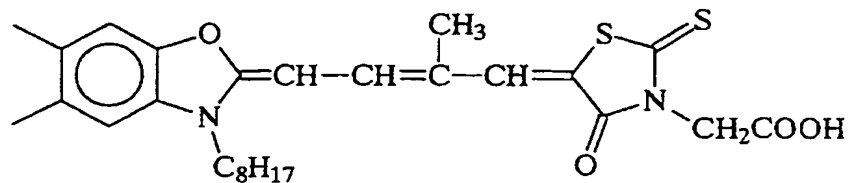
【0232】

以下に本実施形態の実施例で用いた化合物の化学構造を示す。

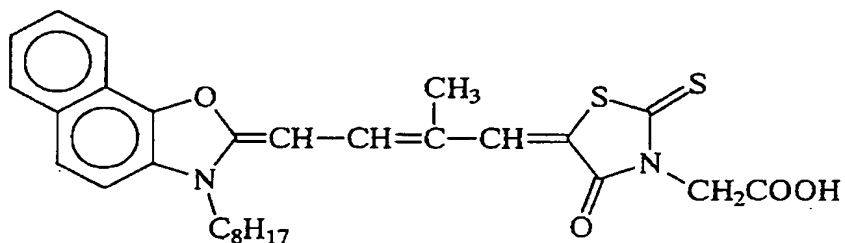
【0233】

【化11】

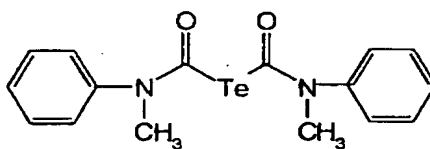
分光増感色素A



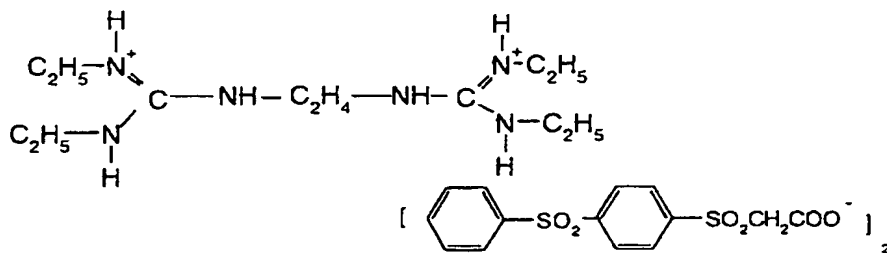
分光増感色素B



テルル増感剤C



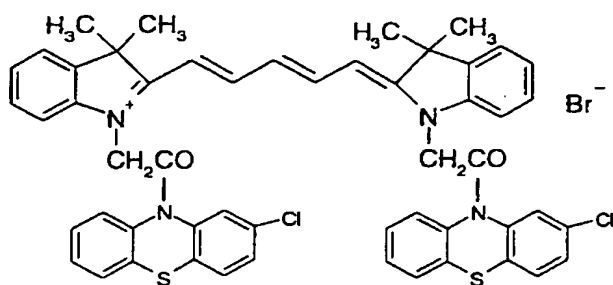
塩基プレカーサー化合物-1



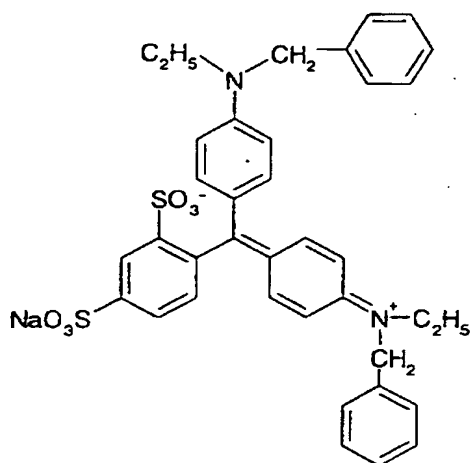
【0234】

【化 1 2】

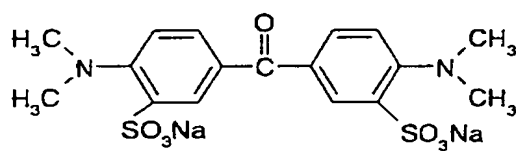
シアニン染料化合物-1



青色染料化合物-1



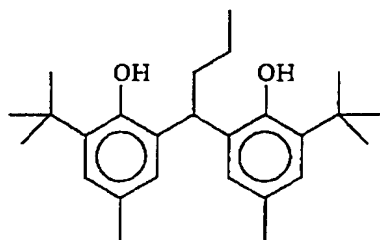
黄色染料化合物-1



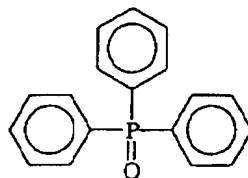
【0 2 3 5】

【化 13】

(還元剤錯体-1)

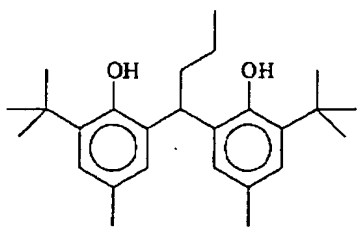


と

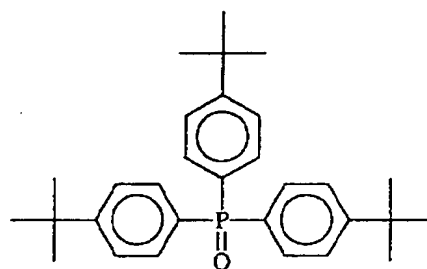


の 1 : 1 錯体

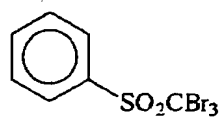
(還元剤-2)



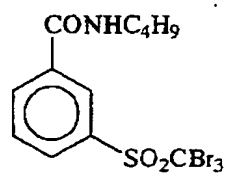
(水素結合性化合物-1)



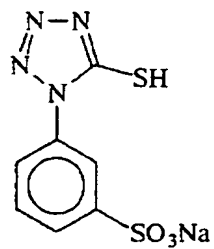
(ポリハロゲン化合物-1)



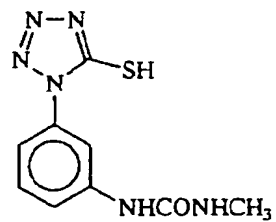
(ポリハロゲン化合物-2)



(メルカプト化合物-1)



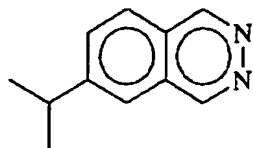
(メルカプト化合物-2)



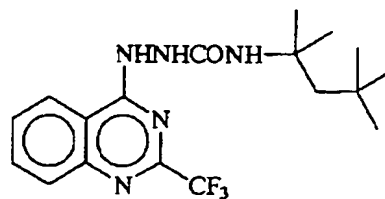
【0236】

【化 1 4】

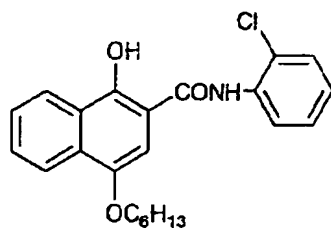
(フタラジン化合物-1)



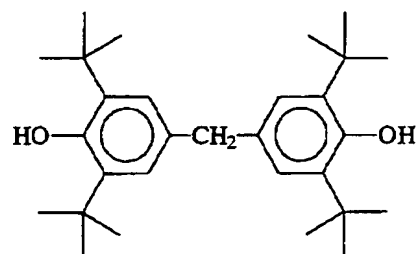
(現像促進剤-1)



(現像促進剤-2)



(色調調整剤-1)



【0 2 3 7】

【化 15】

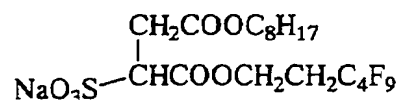
(F-1)

 $n = 5 \sim 11$ の混合物

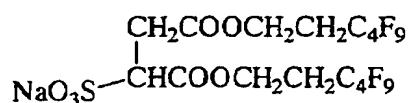
(F-2)

 $n = 5 \sim 11$ 、 $m = 5 \sim 15$ の混合物

(F-3)



(F-4)



【0238】

(写真性能の評価)

得られた試料は半切サイズに切断し、25℃50%の環境下で以下の包装材料に包装し、2週間常温下で保管した後、以下の評価を行った。

(包装材料)

PET 10 μ /PE 12 μ /アルミ箔9 μ /Ny 15 μ /カーボン3%を含むポリエチレン50 μ
酸素透過率: 0.02ml/atm \cdot m² \cdot 25℃ \cdot day、水分透過率: 0.10g/atm \cdot m² \cdot 25℃ \cdot day

【0239】

試料は富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DP L (最大60mW (IIIB)出力の660nm半導体レーザー搭載) にて露光・熱現像 (112℃-119℃-121℃-121℃に設定した4枚のパネルヒータで熱現像感光材料-1は合計24秒、熱現像感光材料-2は合計14秒) し、得られた画像の評価を内蔵濃度計により

行った。

【0240】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、熱現像感光材料又は感光感熱記録材料を含む熱現像記録材料に対して光又は熱を与えて熱現像する熱現像方法において、熱現像装置起動直後はヒータの目標温度を通常よりも上げるようにし、その後時間と共に上げ幅を減少させてゆくようにしたので、濃度がより安定し、プリントタイムを短縮化できる。

同じく、熱現像感光材料又は感光感熱記録材料を含む熱現像記録材料に対して光又は熱を与えて熱現像する熱現像方法において、熱現像装置起動直後は記録光量又は記録熱量を通常よりも上げるようにし、その後時間と共に上げ幅を減少させてゆくことようにしたので、濃度がより安定し、プリントタイムを短縮化できる。

そして、さらに、熱現像装置起動直後はヒータの目標温度を通常よりも上げ、かつ、記録光量又は熱量も通常よりも上げるようにし、その後時間と共に上げ幅を減少させてゆくようにすることにより、プリントタイムをさらに短縮化できるとともに、よりきめ細かな制御ができるようになる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係るレーザ記録装置の搭載された熱現像記録装置の概略構成図である。

【図2】

レーザ記録装置におけるシート状の熱現像記録材料を搬送するための搬送部と、走査露光部の概略構成を示す構成図である。

【図3】

駆動ローラのガイド板に対する配置位置を模式的に一部拡大して示す側面図である。

【図4】

熱現像記録材料の層構成を示す説明図である。

【図 5】

プレートヒータのヒータラックのカバーを取り外した状態で描く拡大斜視図である。

【図 6】

アルミ製ガイド板の裏側を示す斜視図である。

【図 7】

熱現像装置に用いられる熱現像記録材料の温度対濃度特性を示している。

【図 8】

従来方法と本発明方法の第 1 の実施の形態に係るプレートヒータ温度対時間特性を示す線図である。

【図 9】

は従来方法と本発明の第 2 の実施の形態に係る光量対時間特性を示す線図である。

【図 10】

は熱現像装置起動直後からの記録枚数の増加に対する本発明方法により得られる記録濃度と従来方法による記録濃度度の関係を図示したものである。

【符号の説明】

A 熱現像記録材料供給部

B 画像露光部

C 熱現像部

D 徐冷部

E 冷却部

F 電源／制御部

3 熱現像記録材料

17, 71, 81, 87, 91 副走査搬送部（副走査手段）

19 走査露光部（レーザ照射手段）

21, 22 駆動ローラ

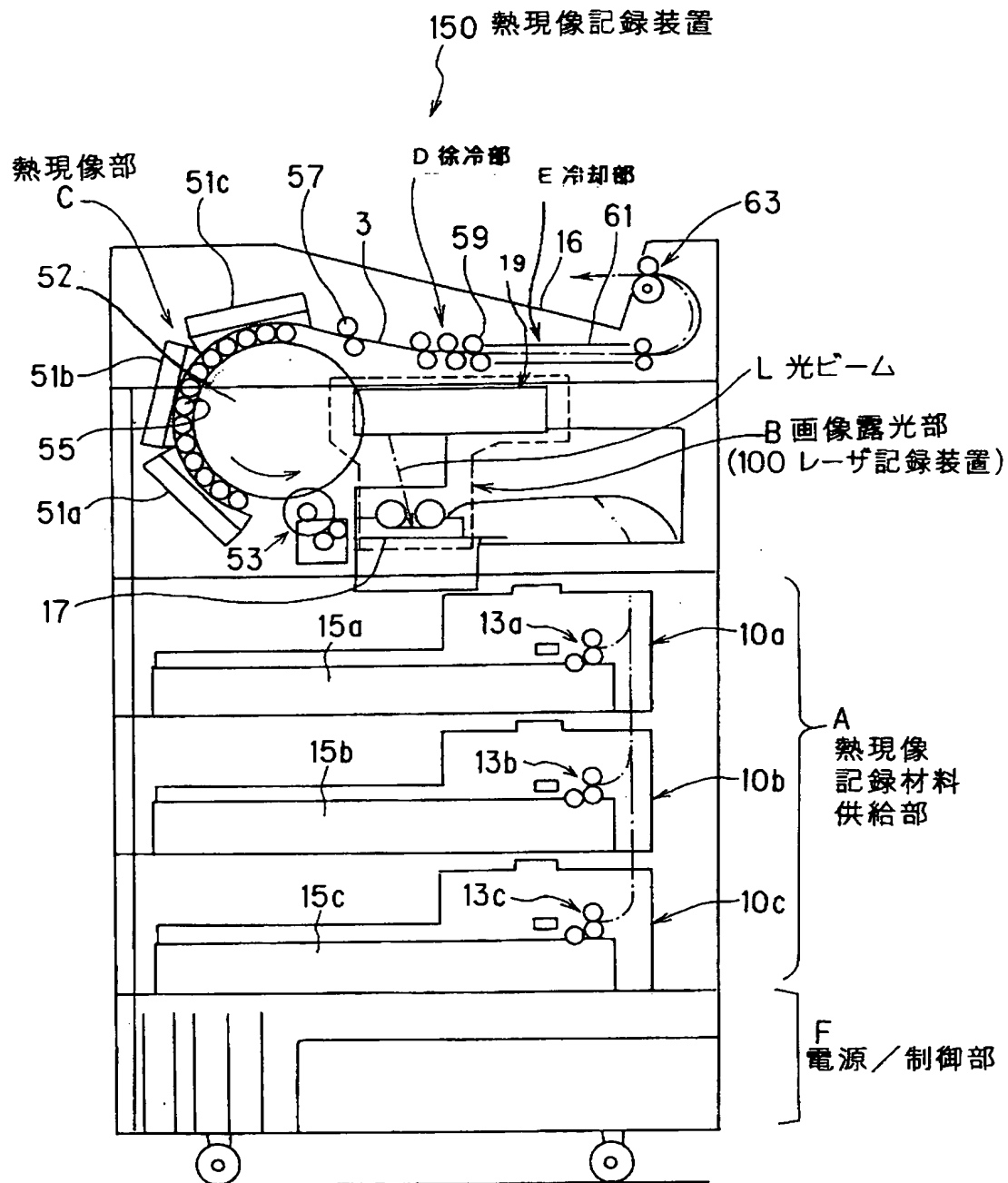
23 ガイド板

25, 26 スロープ部

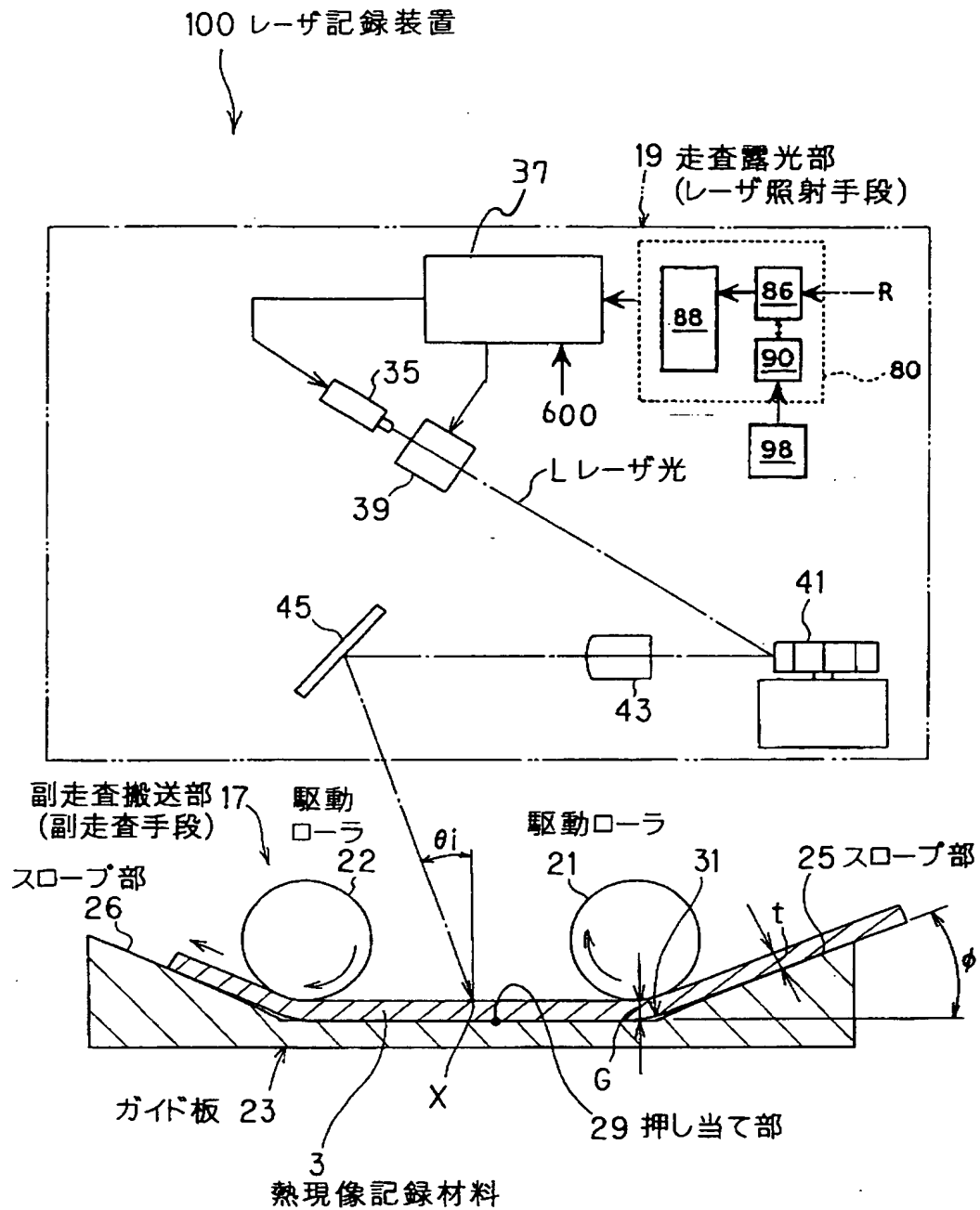
- 2 9 押し当て部
- 3 5 レーザ光源
- 3 7 記録制御装置
- 4 1 ポリゴンミラー
- 4 3 $f \theta$ レンズ
- 4 5 シリンドリカルミラー
- 5 1 a ~ 5 1 c プレートヒータ
- 5 1 G アルミ製ガイド板
- 5 1 H シリコンラバーヒータ
- 5 1 T サーミスタ
- 5 1 P ヒータ端子 (電源プロテクタ)
- 5 5 押さえローラ
- 1 0 0 レーザ記録装置
- 1 5 0 熱現像記録装置

【書類名】 図面

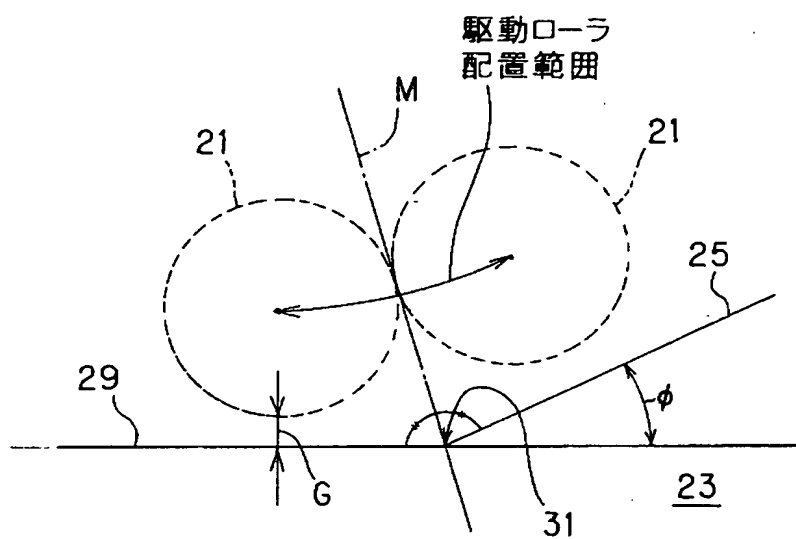
【図 1】



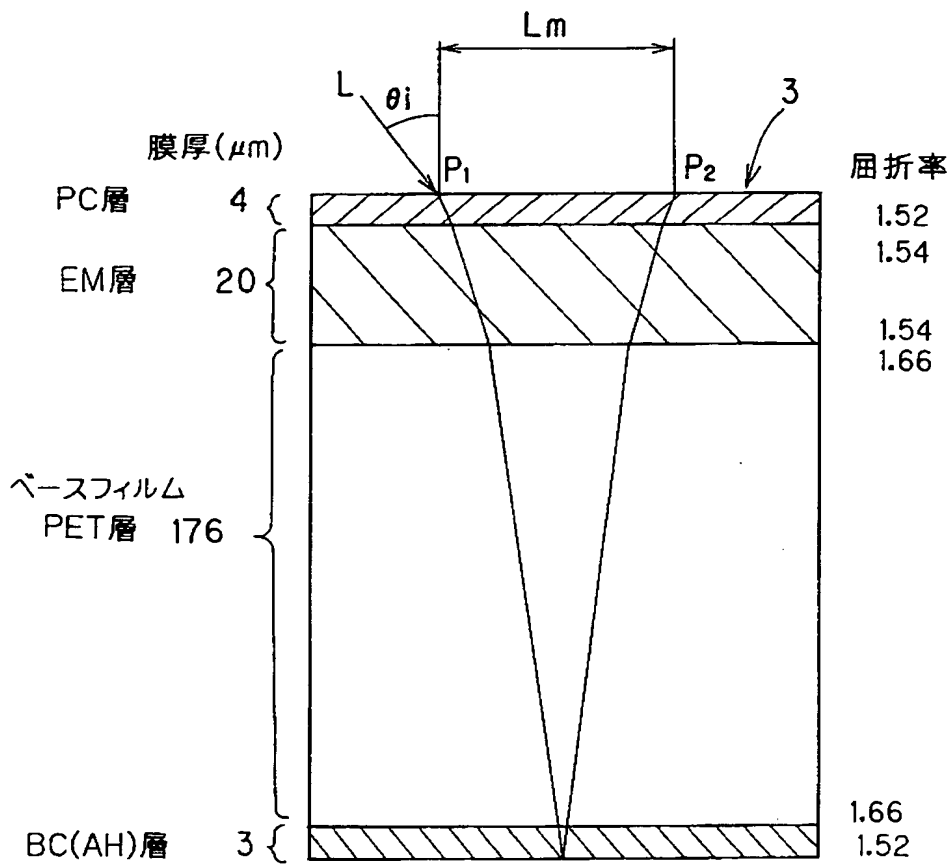
【図 2】



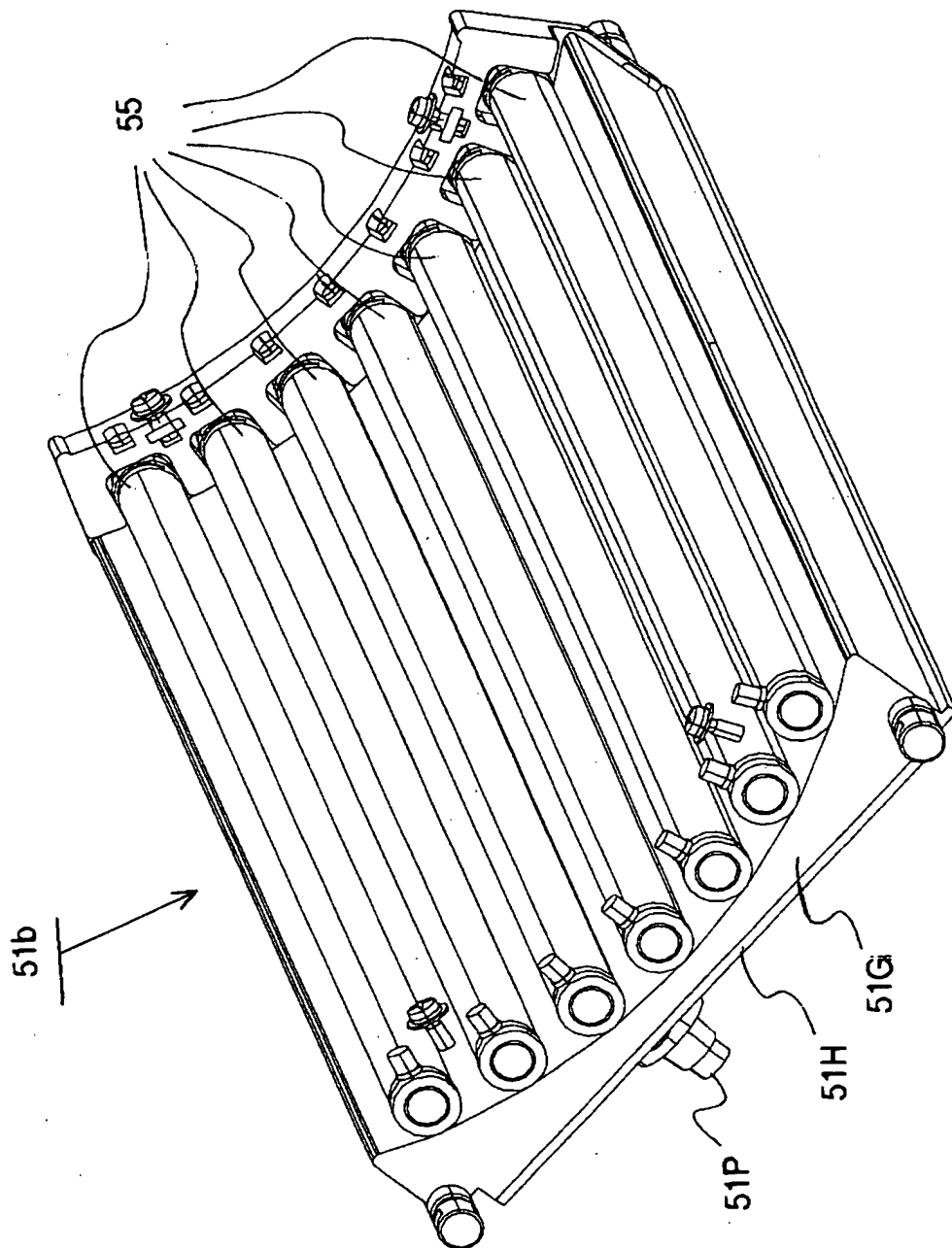
【図 3】



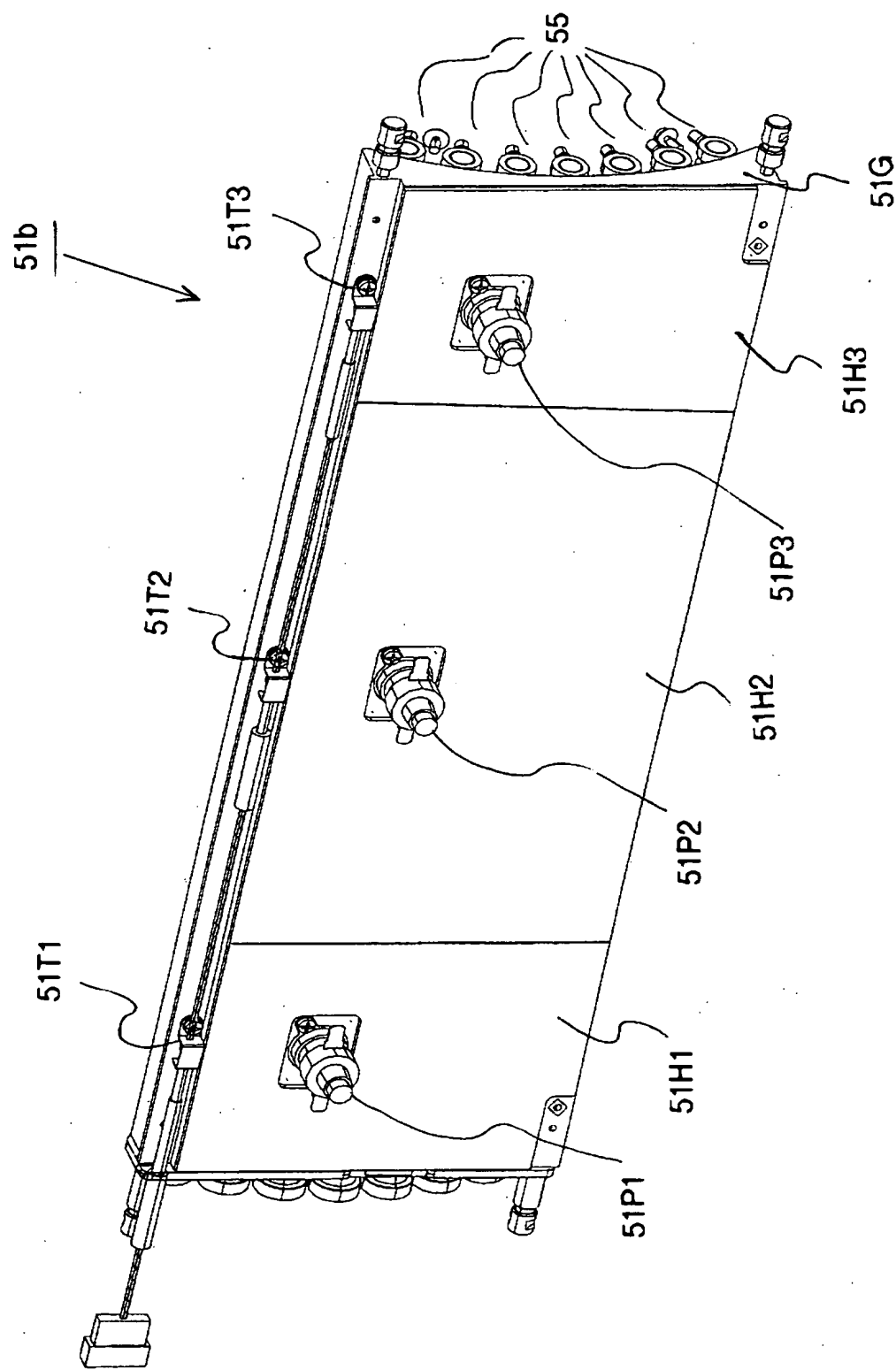
【図 4】



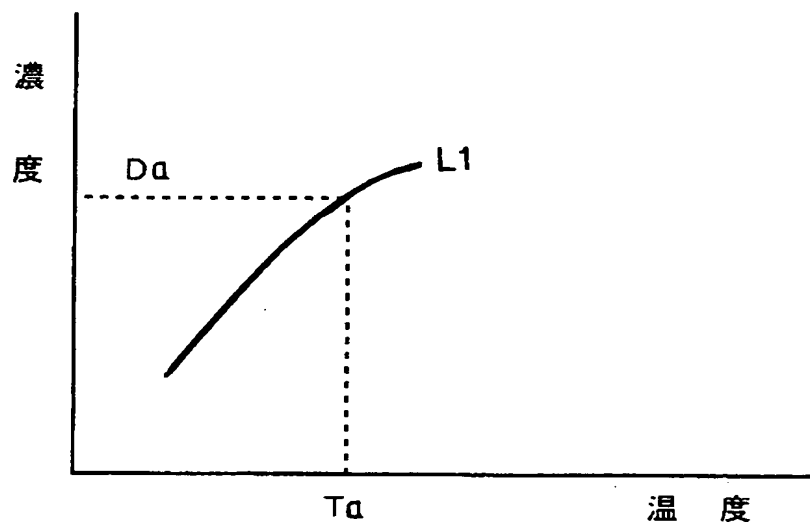
【図 5】



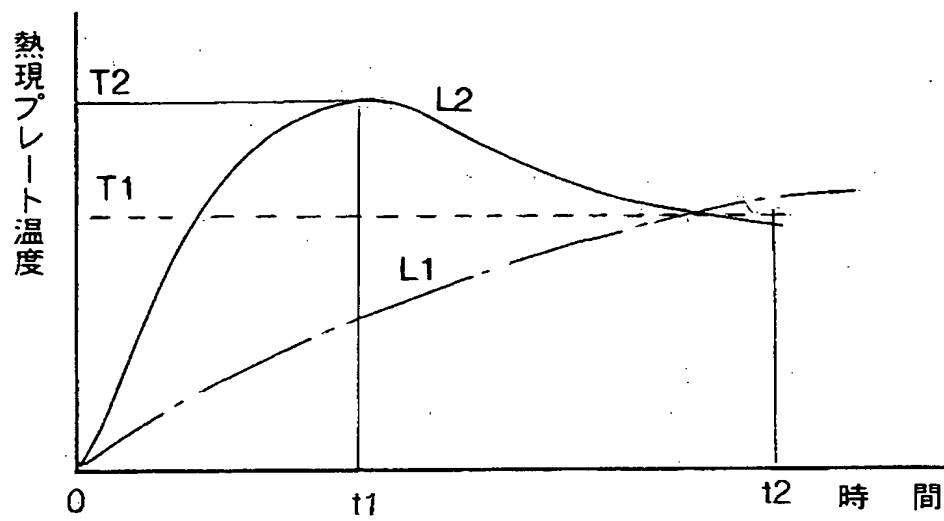
【図 6】



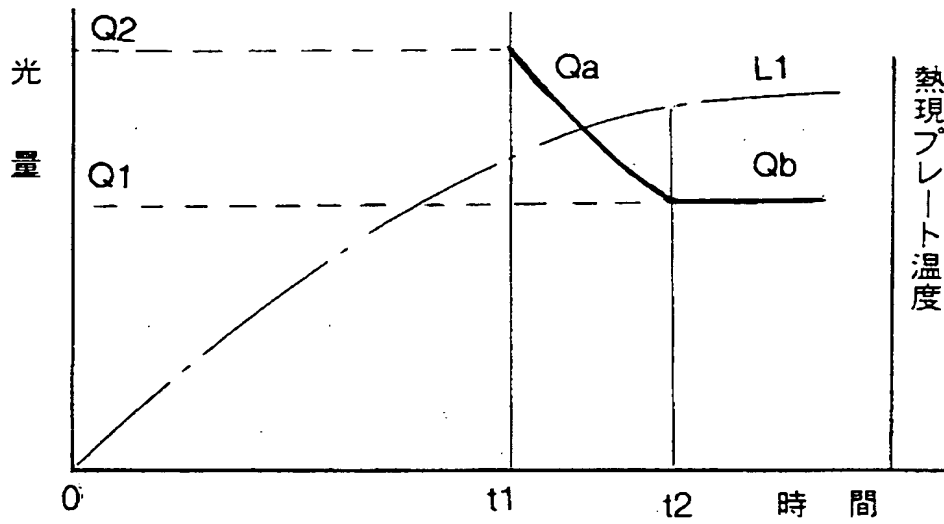
【図 7】



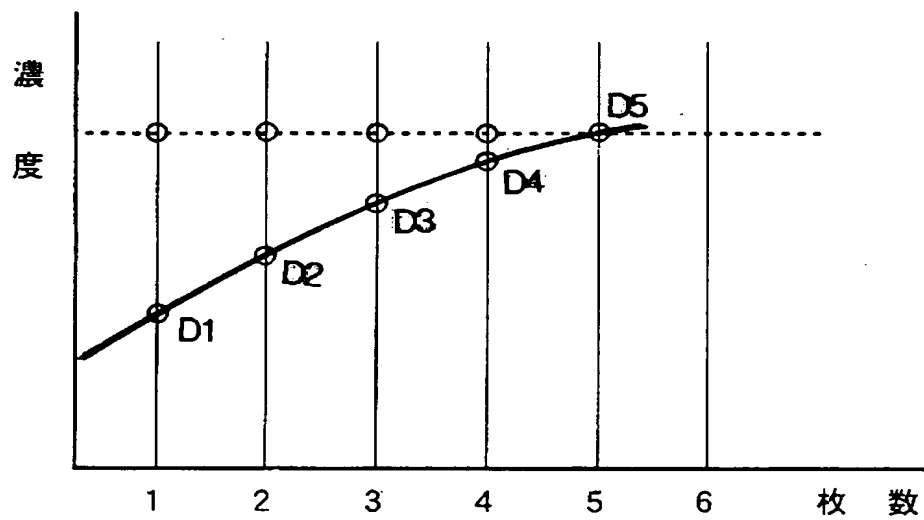
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 濃度がより安定し、プリントタイムを短縮化できる熱現像方法を提供する。

【解決手段】 熱現像感光材料又は感光感熱記録材料を含む熱現像記録材料に対して光又は熱を与えて熱現像する熱現像方法において、熱現像装置起動直後はヒータの目標温度を通常よりも上げるようにし、その後時間と共に上げ幅を減少させてゆくようにした。

【選択図】 図 8

特願 2 0 0 2 - 2 5 8 0 5 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社